

# Syntese og karakterisering av tynne filmer av lantan nikkeloksid

Jon Magnus Hauge-Iversen



Masteroppgave ved Kjemisk institutt på programmet  
Materialer, Energi og Nanomaterialer.

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2014



© Jon Magnus Hauge-Iversen – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet, Universitetet i Oslo

2014

Syntese og karakterisering av tynne filmer av lantan nikkeloxyd

Jon Magnus Hauge-Iversen

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo



## Forord

Dette arbeidet har blitt utført ved gruppen for Nanostrukturer og Funksjonelle Materialer (NAFUMA), ved kjemisk institutt, Universitetet i Oslo mellom august 2012 og juni 2014.

Jeg vil gjerne takke veilederne mine, Helmer Fjellvåg, Anja Olafsen Sjøstad, Erik Østreng og spesielt hovedveileder Ola Nilsen, for å ha loyet meg gjennom dette arbeidet.

Marius Uv Nagell må takkes for at han bisto med å få fullført de siste reduseringsforsøkene og røntgenkarakterisering på hjemmelaben før turen gikk til Grenoble.

Jeg vil også takke Henrik Hovde Sønsteby og Jon Einar Bratvold for god faglig input og hyggelig samvær i alle lunsjpauser og ved fredagsquiz. Mine kontorkamerater Øystein Slagtern Fjellvåg og Amund Ruud fortjener også en stor takk, for å ha holdt stemningen oppe og for å ha rallet ufortrødent gjennom to år. Amund må også ha takk for å tilby meg et sted å sove når jeg trengte det. Kristian, Hans, Andreas, Hanne, Knut, Marte, Julie, Magnus, Ina og Ingrid må også ha takk for å, med jevne mellomrom, lysne opp tilværelsen i kjelleren på kjemisk institutt.

Til slutt vil jeg takke alle vennene mine og familien min for all støtte!

Jon Magnus Hauge-Iversen



## Sammendrag

Formålet med dette prosjektet har vært å produsere tynne filmer av lantan nikkeloksider med atomlagsdeponering (ALD). I tillegg til å syntetisere tynne filmer av perovskittfasen  $\text{LaNiO}_3$  og redusere denne til  $\text{LaNiO}_{3-x}$ , har det vært forsøkt å produsere filmer av ruddlesden-popper-faser av typen  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ . Disse fasene er et fokusområde på forskningsgruppa NAFUMA, hvor det forskes på både bulk- og nanomaterialer av disse strukturene.

Tynne filmer i La-Ni-O systemet har blitt deponert på Si- og  $\text{SrTiO}_3$ -substrat med ALD.  $\text{La}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  og  $\text{O}_3$  ble brukt som forløpere, og sammenhengen mellom pulserater og sammensetning av filmene har blitt undersøkt. Filmer lagt på Si-substrat var amorfe som deponert. Oppvarmingsforsøk ble gjennomført i  $\text{O}_2$ -atmosfære for finne en gunstig krystalliseringstemperatur for de ønskede fasene. Film med 1:1 sammensetning av lantan og nikkell krystalliserte i perovskittfasen ved  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Tilsvarende oppvarmingsforsøk ble også gjennomført på filmer med 3:2 sammensetning av lantan og nikkell, med mål om å krystallisere  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ . Det viste seg imidlertid å være vanskelig å få filmer med denne sammensetningen å krystallisere i rene faser.

Filmer med 1:1 sammensetning deponert på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat ble analysert røntgenabsorpsjonsspektroskopi. Oksidasjonstallet til nikkell i prøvene ble bestemt for filmer som ikke var behandlet etter ALD-syntesen, samt film varmebehandlet ved  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære og film redusert i  $\text{H}_2$ -atmosfære ved  $350\text{ }^\circ\text{C}$  i 48 timer.

Epitaksiell vekst av tynne filmer av  $\text{LaNiO}_{3-x}$  med  $x = 0$  og  $0,25$  på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat har blitt undersøkt med Reciprocal Space Mapping RSM for å undersøke belastning i form av stress og deformasjon av strukturen. Det ble i tillegg gjort resistivitetsmålinger på disse filmene med firepunktsprobe som viste at filmene hadde ledningsevne opp mot  $0,15\text{ m}\Omega\text{ cm}$ .





# Innholdsfortegnelse

Forord.....	V
Sammendrag .....	VII
Innholdsfortegnelse.....	IX
1. Innledning .....	3
1.1 Definisjon av oppgaven.....	4
1.2 Tidligere arbeid: $\text{LaNiO}_3$ og Ruddlesden-Popper faser .....	4
1.2.1 Tynne filmer.....	7
1.2.2 ALD .....	8
2. Teori.....	11
2.1 Atomlagsavsetting, ALD.....	11
2.1.1 ALD-syklusen .....	11
2.1.2 Eksempel.....	12
2.1.3 ALD-vinduet .....	13
2.2 Røntgenkarakterisering .....	15
2.2.1 Røntgenkilder.....	15
2.2.2 Diffraksjon .....	17
2.2.3 XRR .....	22
2.2.4 Røntgenabsorpsjon.....	24
3. Eksperimentelt .....	29
4. Resultater .....	35
4.1 Testing av forløpere og binære prosesser.....	35

4.2	Kartlegging av sammenheng mellom pulseforhold av La og Ni og sammensetning av tynne filmer. ....	36
4.3	Varmebehandling av filmer med 1:1 La-Ni-sammensetning på Si-substrat .....	38
4.4	Bestemmelse av tykkelse på tynne filmer med XRR.....	41
4.5	Varmebehandling og redusering av filmer med 1:1 La-Ni-sammensetning på STO-substrat. ....	43
4.6	RSM-målinger av $\text{LaNiO}_3$ og redusert perovskittfase på STO-substrat .....	49
4.6.1	Tynn film varmebehandlet på 800 °C i $\text{O}_2$ -atmosfære.....	49
4.6.2	Tynn film varmebehandlet på 800 °C i $\text{O}_2$ -atmosfære og redusert med $\text{H}_2$ ....	53
4.7	Ledningsevne målinger med 4-punktsprobe .....	60
4.8	Varmebehandling av tynn film med 3:2 lantan:nikkel-sammensetning. ....	61
4.9	Videre forsøk på deponering av tynne filmer.....	65
5.	Diskusjon .....	67
5.1	Kartlegging av sammenheng mellom pulseforhold og sammensetning av tynne filmer av La-Ni-O .....	67
5.2	Krystallisering av $\text{LaNiO}_3$ på Si-substrat .....	69
5.3	Deponering med ALD og varmebehandling av orienterte filmer på STO .....	69
5.4	Reduksjon av tynne filmer av $\text{LaNiO}_3$ på STO-substrat til $\text{LaNiO}_{3-x}$ .....	71
5.5	Elektrisk ledningsevne i $\text{LaNiO}_{3-x}$ .....	73
5.6	Krystallisering av film med 3:2 sammensetning av lantan og nikkel .....	74
5.7	Problemer med å reproducere ALD-prosessen.....	75
6.	Konklusjon.....	77
7.	Videre arbeid.....	79
8.	Kilder .....	81
	Figurliste .....	84





# 1. Innledning

Store deler av måten vi lever livene våre på i den moderne verden hadde ikke vært mulig uten avansert moderne elektronikk og datateknologi. Utviklingen innenfor data- og halvlederteknologi har vært enorm siden denne typen teknologi først så dagens lys på midten av forrige århundre. For at denne utviklingen skal kunne fortsette, må det satses på nye teknologiske løsninger og nye typer komponenter. Samtidig som det finnes et ønske om å gjøre komponenter mindre og raskere, er det også viktig å fokusere på lagringsmedia som har lenger levetid.

Oksider som materialer har blitt brukt av mennesker i tusenvis av år. Allerede i steinalderen ble oksider brukt som pigmenter i maling [1, 2]. Andre tidlige bruksområder var kopper og kar av keramikk. Som materiale i elektriske komponenter var oksider lite benyttet til annet enn isolasjonsmaterialer inntil ganske nylig. For eksempel har oksidmaterialer spilt en stor rolle innen moderne halvlederindustri som dielektriske komponenter.

De siste årene har imidlertid komplekse oksider blitt et stadig større satsningsområde. Dette på bakgrunn av at et stort spenn av forskjellige fysiske egenskaper kan oppnås med denne typen materialer. Oppdagelsen av eksotiske effekter som høytemperatur superledning [3] og kjempemagnetoresistans [4] har ført til en voldsom interesse for oksider som aktive materialer i elektroniske applikasjoner. Ofte er dimensjonaliteten til disse materialene nært knyttet opp til deres egenskaper [5], og det kan derfor åpne for nye muligheter å ha gode syntesemetoder som gir kontroll over dette.

Atomærlagsdeponering (ALD, Atomic Layer Deposition) er en teknikk som kan gi god kontroll på vekst av tynne filmer, helt ned til atomlagsnivå. Teknikken er også svært egnet til å deponere materialer på komplekse strukturerte overflater, noe som gjør den viktig i produksjon av kompliserte elektroniske komponenter. ALD er allerede i bruk i flere prosesser for produksjon av integrerte kretser og komponenter som transistorer og minne. Noen av de viktigste materialene har vært oksider med høy dielektrisk motstand som erstatning for tidligere bruk av  $\text{SiO}_2$  i transistorer.

Andre faser som inneholder La og Ni er ruddlesden-popper-faser (RP-faser) som har vært gjenstand for stor interesse de siste årene. De kan ha en rekke interessante fysiske egenskaper som magnetoresistans, ioneledningsevne og superledningsevne. Lantan nikkelloksid RP-faser har blitt lansert som en mulig neste generasjons materiale for fast oksid brenselceller (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)[6].

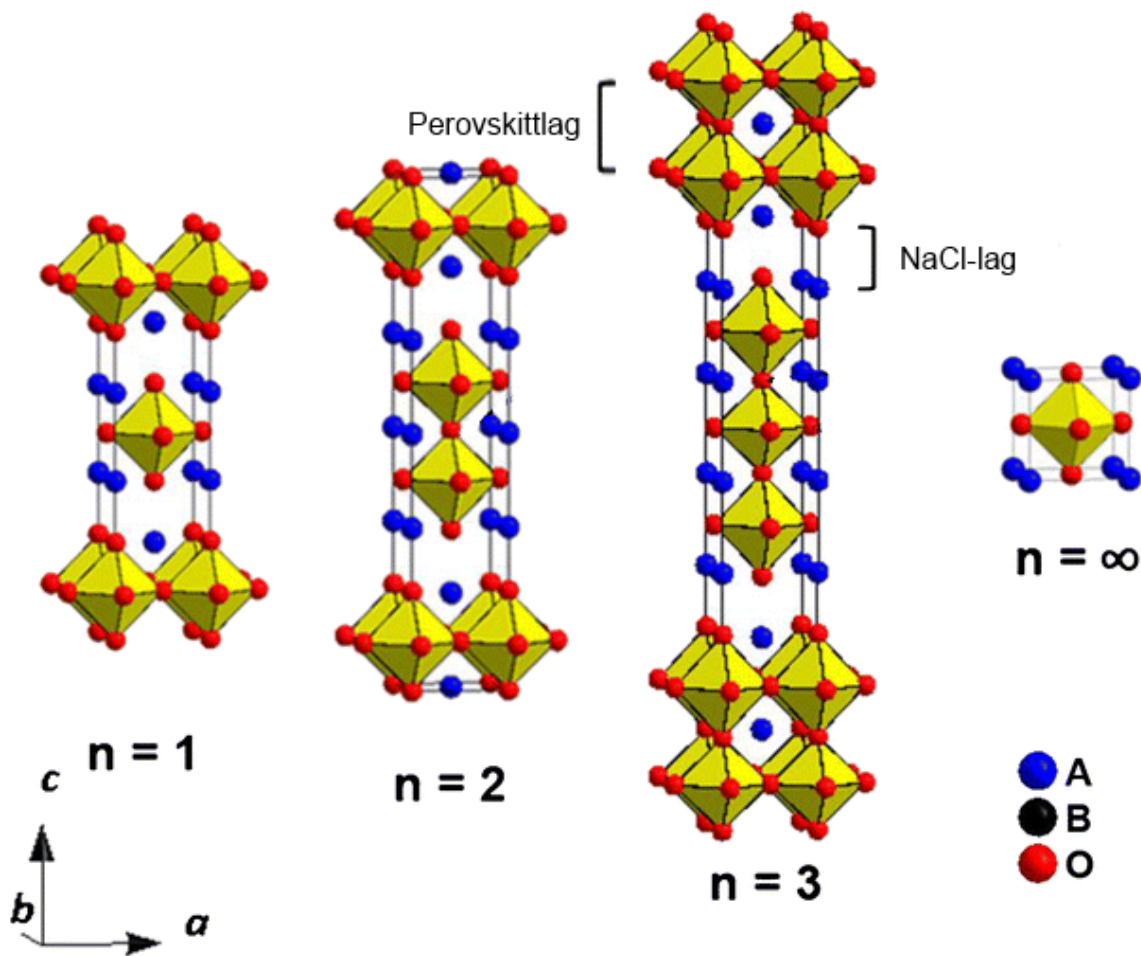
## 1.1 Definisjon av oppgaven

Denne oppgaven har hatt som mål å produsere tynne filmer av lantan nikkelloksider med ALD, for så å karakterisere dem med tanke på strukturelle og elektriske egenskaper. Det har vært et mål å produsere prøver med flere forskjellige sammensetninger av lantan og nikkell, ettersom lantan og nikkell danner såkalte ruddlesden-popper-faser av typen  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ . I tillegg har det vært et fokusområde å produsere epitaksielle filmer av  $\text{LaNiO}_3$  på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat samt å forsøke å redusere disse.

## 1.2 Tidligere arbeid: $\text{LaNiO}_3$ og Ruddlesden-Popper faser

Syntese av  $\text{LaNiO}_3$  ble først beskrevet i 1957 av Wold *et al.*[7].  $\text{LaNiO}_3$  er metallisk ledende [8], noe som er relativt uvanlig for et oksid.

Ruddlesden-Popper-faser (RP-faser) er lagdelte forbindelser med støkiometri som kan skrives på formen  $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ , der  $A'$  og  $B$  er kationer og  $X$  er anion og  $n$  er antall oktaederlag i perovskittlignende blokker i strukturen. Kationen  $A$  er kuboktaedrisk orientert (koordinasjonstall 12) til anionene, mens  $A'$  som ligger i grenseflaten mellom de perovskittlignende blokkene i strukturen har koordinasjonstall 9. Strukturen blir i mange tilfeller beskrevet som en kombinasjon av perovskittstruktur og NaCl-struktur, der blokker av perovskitt blir skilt fra hverandre av lag med NaCl-struktur. Forbindelser der  $n = 1, 2, 3 \dots$  kalles RP1, RP2, RP3 osv.

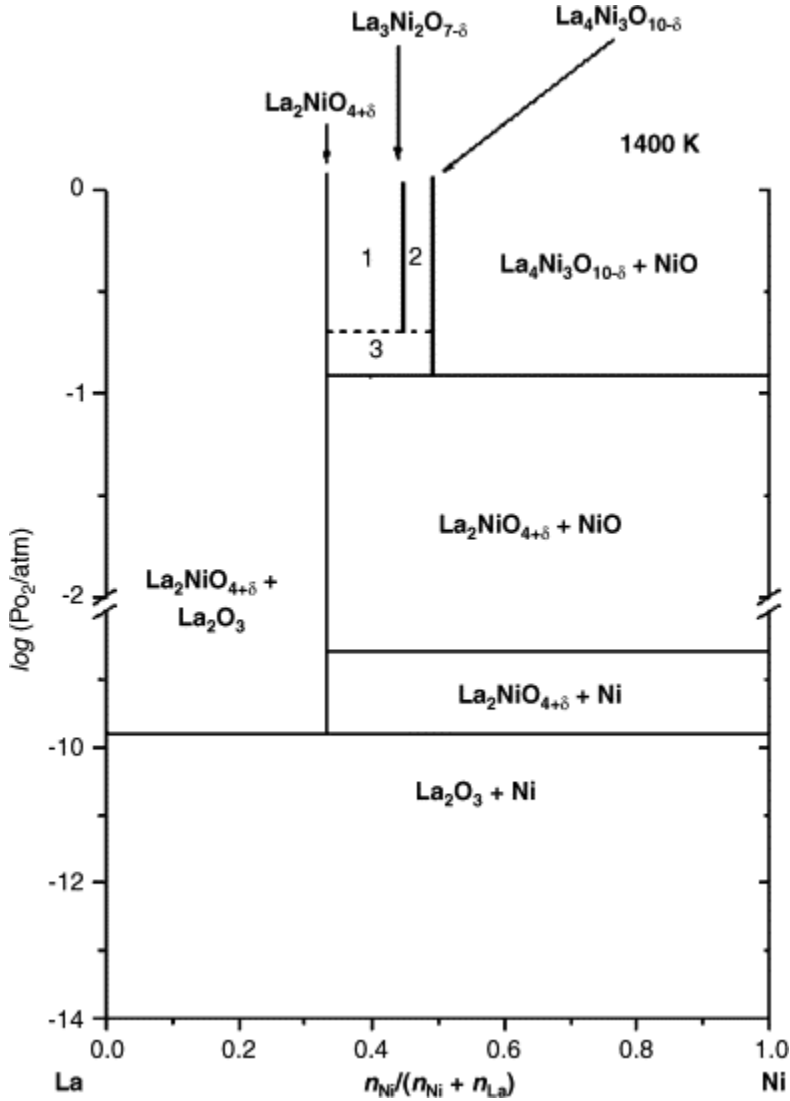


Figur 1: Typiske enhetsceller for Ruddlesden-Popper-faser med  $n=1$ , 2 og 3 samt perovskittstruktur, som har  $n=\infty$  [9].

Ruddlesden-Popper-faser ble først syntetisert og beskrevet av P. Popper og S.N. Ruddlesden i 1957 da de undersøkte forbindelser med formel av typen  $A_2BO_4$  av grunnstoffsammensetninger hvor  $ABO_3$  forbindelser ga perovskittstruktur slik som  $Sr_2TiO_4$ ,  $Ca_2MnO_2$  og  $SrLaAlO_4$ . Disse forbindelsene tok  $K_2NiF_4$ -struktur. Året etter ble strukturen til forbindelsen  $Sr_3Ti_2O_7$  og  $Sr_4Ti_3O_{10}$  bestemt, og det viste seg at denne strukturen var en slags utvidelse av  $K_2NiF_4$ -strukturen der det var to og tre oktaederlag istedenfor ett [10, 11]. Etter hvert ble det klart at flere av de tilsvarende forbindelsene med andre grunnstoffer krystalliserte på liknende måter.

Syntese av  $La_3Ni_2O_7$  og  $La_4Ni_3O_{10}$  ble først beskrevet av Brisi *et al.* i 1981[12]. Ram *et al.* [13] rapporterer at ledningsevnen til disse RP-fasene er økende med økende  $n$ .  $LaNiO_3$

dekomponerer ved økende temperatur eller synkende partialtrykk for oksygen i rekkefølgen:  $\text{LaNiO}_3 \Rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} \Rightarrow \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7 \Rightarrow \text{La}_2\text{NiO}_4$  som rapportert av Zinkevich *et al.* [14]. De trekker også fram et lokalt minimum i entropi for  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ -fasen som en mulig grunn til at denne fasen er vanskelig å fremstille fasen. Bannikov *et al.* rapporterer et fasediagram ved 1400K som funksjon av oksygentrykk som er presentert i Figur 2

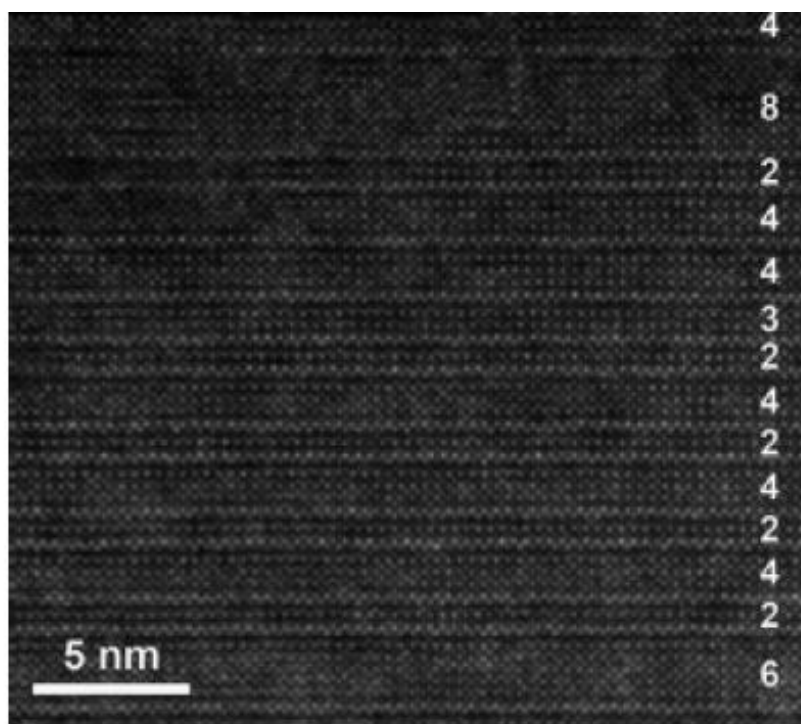


Figur 2: Fasediagram for La-Ni-O som funksjon av  $\text{O}_2$ -trykk, og sammensetning som rapportert av Bannikov *et al.* [15]



### 1.2.1 Tynne filmer

Det er tidligere laget tynne filmer av lantan nikkeloxyd med en rekke teknikker, blant annet sputtering teknikker[16] og PVD-[17] og CVD-teknikker[18]. Det har vært grodd epitaksielle filmer av rene  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  og  $\text{LaNiO}_3$ -faser, mens det i følge Burriel *et al.* [19] har vist seg å være vanskelig å gro rene  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  og  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ -faser epitaksielt da man i stedet får en uordnet sekvens av perovskittblokker med forskjellig tykkelse, men med en gjennomsnittlig  $n$  som tilsvarer sammensetningen til filmen. I likhet med for bulk materiale øker også her ledningsevnen med økende  $n$ . I disse filmene er ledningsevnen avhengig av gjennomsnittlig  $n$ , noe som kan gi svært god kontroll over ledningsevnen til en film. For tynne filmer av  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  er det vist at ledningsevnen øker når tykkelsen på filmene minker [20].

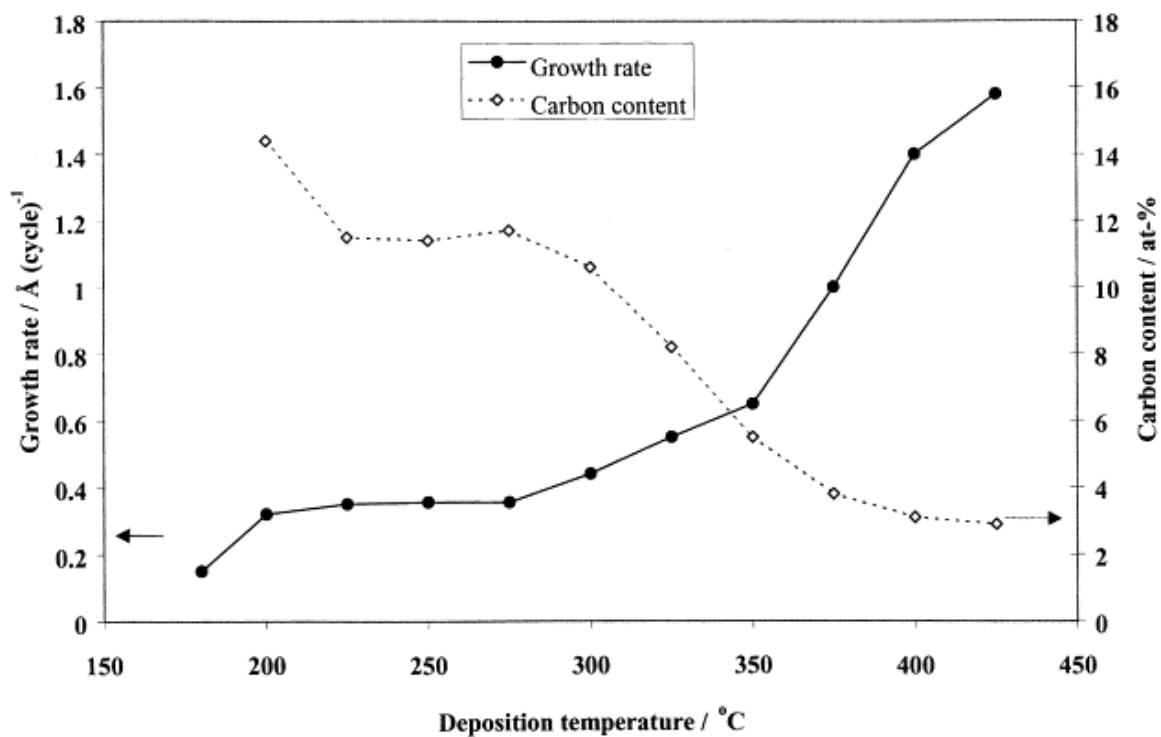


Figur 3: Høyoppløselig TEM bilde som viser uordnet stabling av  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  lag i en lantan nikkeloxydfase med sammensetning av lantan og nikkelt 1,34:1.  $n$  for hvert enkelt lag er markert. Bildet er publisert av Burriel *et al.* [19].

Kawai *et al.* har rapportert en reversibel reduksjonsreaksjon av epitaksielle filmer av  $\text{LaNiO}_3$  [21]. De rapporterer en reversibel reduksjonsreaksjon der filmen blir redusert til  $\text{LaNiO}_2$  med  $\text{CaH}_2$  som reduksjonsmiddel, før den reoksideres ved varmebehandling i oksygenatmosfære. I denne prosessen går nikkelatomene fra å ha oksidasjonstall 3 til å ha oksidasjonstall 1 og tilbake igjen, mens strukturen holdes intakt.

## 1.2.2 ALD

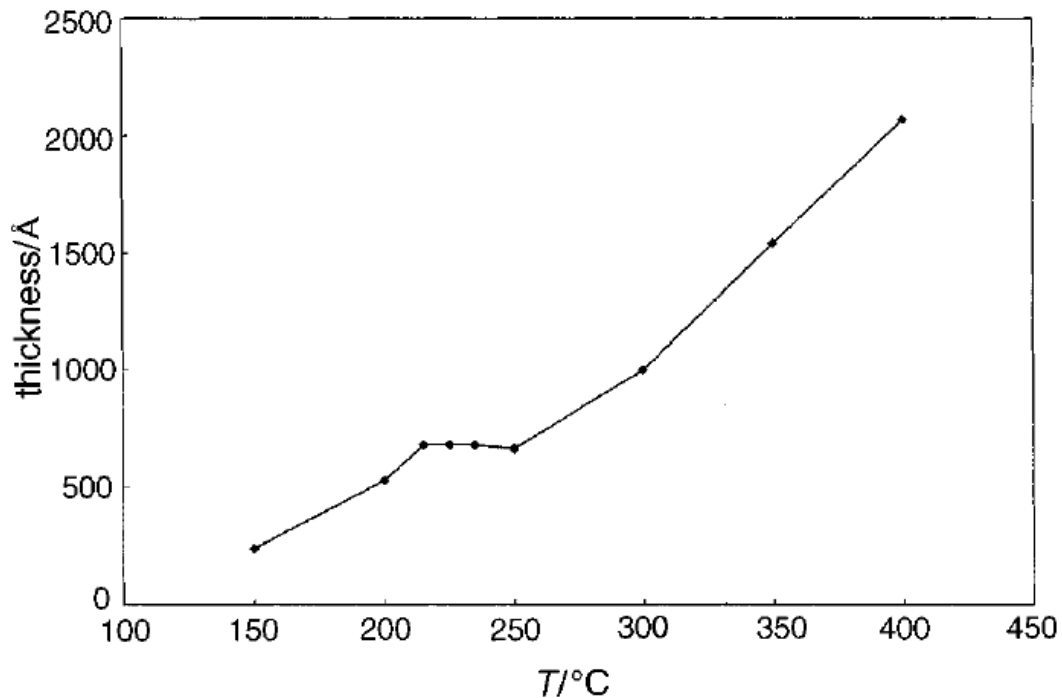
Deponering av tynne filmer de binære oksidsystemene til lantan med  $\text{La}(\text{thd})_3$  som forløper ble beskrevet i 2001 av Nieminen *et al.* [22]. Det ble rapportert et ALD vindu mellom 200 og 275 °C, med en vekstrate på 36 pm/syklus, se Figur 4.



Figur 4: Vekstrate som funksjon av temperatur for deponisjon av  $\text{La}_2\text{O}_3$  med  $\text{La}(\text{thd})_3$  og  $\text{O}_3$  som forløpere som rapportert av Nieminen *et al.* [22]. ALD-vinduet for prosessen er mellom 200 og 275 °C.

ALD-deponering av det binære nikkeloksidsystemet ble kartlagt av Utrainen *et al.* i 1998 [23]. Dette arbeidet inkluderte å teste forskjellige nikkel og oksygenforløpere. For  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  som Ni-forløper ble det rapportert en vekstrate på 62 pm/syklus ved 250 °C. Det er også beskrevet deponisjon av NiO med  $\text{Ni}(\text{thd})_2$  som Ni-forløper og  $\text{H}_2\text{O}$  som oksidasjonsmiddel av Lindahl *et al.* [24], for denne prosessen blir det rapportert en vekstrate mellom 20 og 38 pm/syklus for temperaturer mellom

Det er tidligere deponert filmer av  $\text{LaNiO}_3$  med ALD. Dette ble gjort av Helene Seim *et al.* [25] i 1997. Det ble da gjort deponeringer med  $\text{La}(\text{thd})_3$  og  $\text{Ni}(\text{thd})_2$  som forløpere og undersøkt ALD-vinduet for denne prosessen. Se Figur 1. Vekstraten i dette vinduet ble målt til 0,08 Å/syklus.



**Figur 5:** Vekstrate som funksjon av temperatur for La-Ni-O-prosessen med  $\text{La}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{thd})_2$  og  $\text{O}_3$  som forløpere som rapportert av Seim *et al.* [25]. ALD vinduet for denne prosessen kan sees mellom 215 og 250 °C.

Filmene som ble deponert var amorfe ved deponering, men krystalliserte ved etter oppvarming til 600 °C i 12 timer i O<sub>2</sub>-atmosfære. Resistiviteten til de krystalliserte filmene ble målt til  $\rho = 0,5$  til 2 m $\Omega$ ·cm, mens de amorfe filmene hadde en langt høyere resistivitet som ble målt til  $\rho > 3 \Omega$ ·m.

På bakgrunn av den tilgjengelige informasjonen, og samtaler med medlemmer av forskningsgruppa med erfaring med nikkelprosesser med ALD, ble det besluttet å bruke Ni(acac)<sub>2</sub> som nikkelforløper i dette arbeidet

## 2. Teori

### 2.1 Atomlagsavsetting, ALD.

Atomlagsavsetting, (Atomic Layer Deposition, ALD) er en teknikk brukt til å avsette materiale som tynne filmer. Teknikken baserer seg på metning av overflater med reaktanter slik at prosessene også blir selvbegrensende. En overflate som er blitt mettet må så reaktiveres for at reaksjonen skal kunne gjentas. En måte dette kan gjøres på er gjennom reaksjoner med forløpere som gjennomfører et ligandbytte og dermed reaktiverer overflaten.

Denne prosessen kan gjentas så mange ganger man ønsker, og man gror filmer med svært god kontroll på tykkelsen et «atomlag» av gangen. Det at overflaten mettes av den ene forløperen før den neste pulsen inn i kammeret, gjør også at tynn film kan avsettes på tredimensjonale overflater som for eksempel en templatstruktur for å lage porøse materialer[26] eller et substrat med høy dype porer på overflaten for produksjon av 3d-batterier[27]. En annen fordel er at det i teorien ikke finnes noen begrensning på størrelsen til reaksjonskammeret, ettersom reaksjonen begrenser seg selv lokalt. Teknikken gir imidlertid en svært lav vekstrate i forhold til andre avsettingsteknikker som CVD (Chemical Vapour Deposition) der to forløpere slippes inn i reaksjonskammeret samtidig og kan reagere kontinuerlig, i motsetning til ALD-teknikkens alternerende pulsing og purging.

#### 2.1.1 ALD-syklusen

Den enkleste formen for ALD, avsetting av binære systemer ved bruk av bare to forløpere, er bygget opp av fire gjentakende steg som til sammen utgjør det som kalles en *syklus*.

1. Forløper 1 pumpes inn i reaksjonskammeret. Det må være nok tilførsel av forløper slik at overflaten blir mettet.
2. Forløper 1 fordrives fra reaksjonskammeret ved hjelp av en inert gass, for eksempel nitrogen.
3. Forløper 2 pumpes inn i reaksjonskammeret. Igjen må pulsetiden til forløperen tilpasses for å oppnå metning av overflaten.
4. Forløper 2 fordrives fra reaksjonskammeret ved hjelp av en inert gass.

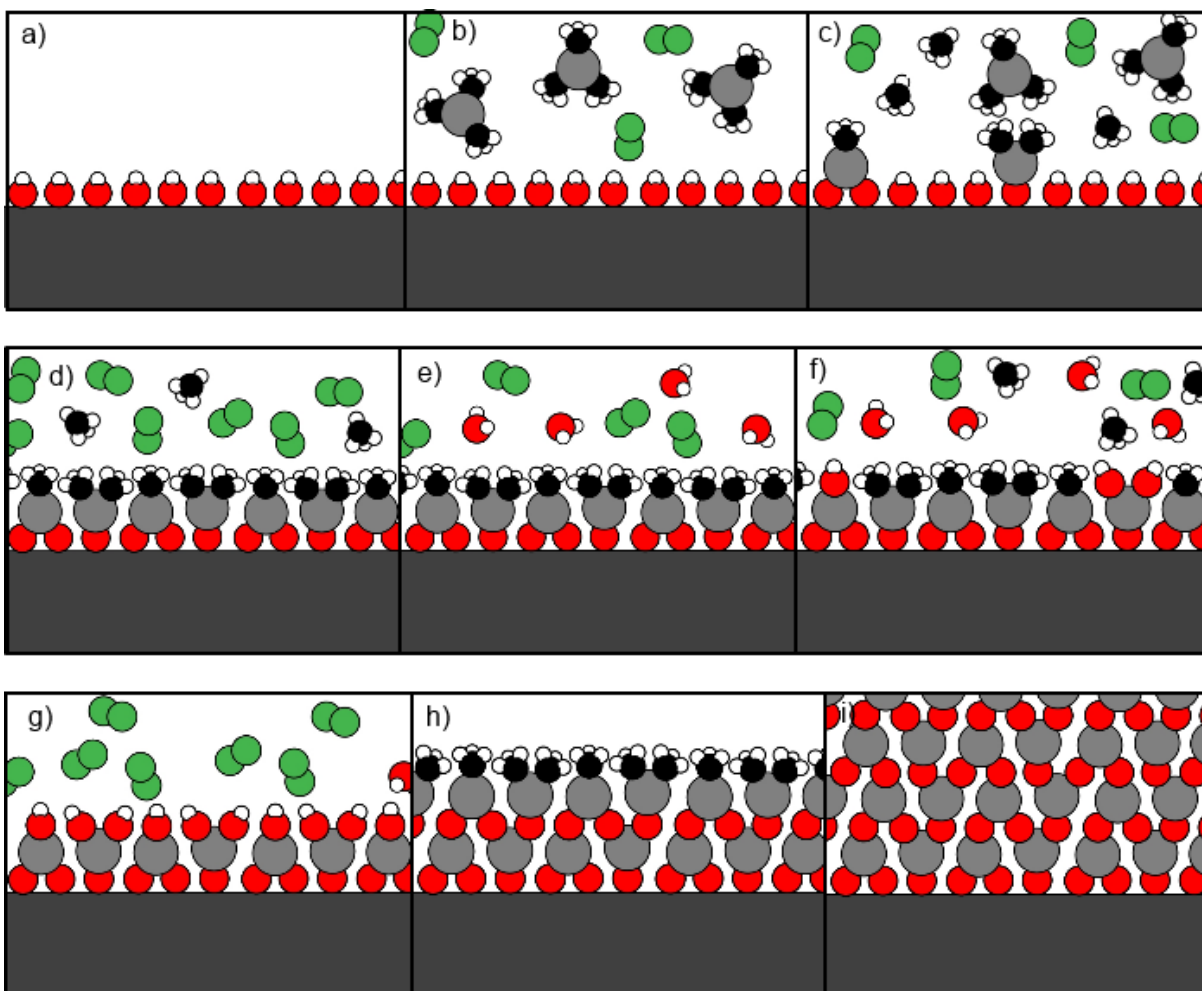
Dersom det avsettes mer avanserte systemer, for eksempel tertiære eller kvartære systemer vil det være flere steg i syklusen. Disse fire stegene gjentas med andre metallforløpere og ev. andre anionforløpere.

### 2.1.2 Eksempel

En av ALD-prosessene som er best beskrevet i litteraturen er syntese av tynne filmer av aluminiumoksid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fra  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . I dette tilfellet antar vi at overflaten på substratet er OH-terminert i utgangspunktet.

Steg 1 vil være å pulse  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  inn i reaksjonskammeret, hvor den vil reagere og feste seg på den OH-terminerte overflaten. Denne reaksjonen vil frigjøre metanmolekyler, og gi en metylterminert overflate.

Steg 2 er å pulse  $\text{H}_2\text{O}$ , som så reagerer med den  $\text{CH}_3$ -terminerte overflaten, frigjør mer metangass, og danner på ny en OH-terminert overflate. Etter at de organiske biproduktene er fordrevet fra kammeret, kan prosessen gjentas inntil ønsket tykkelse er oppnådd. Denne prosessen er illustrert i Figur 6.



Figur 6: Forløpet til en ALD-syklus med TMA og  $\text{H}_2\text{O}$ . a) Overflaten til substratet er OH-terminert. b) Det pulses TMA, nitrogen som bæregass. c) TMA reagerer med overflaten, bæregassen driver bort  $\text{CH}_4$  som er resultat av reaksjonen. d) Overflaten til substratet er blitt mettet av forløper og vi har fått en  $\text{CH}_3$ -mettet overflate. Et opphold i pulsingen lar bæregassen fordrive rester av forløper og produkter fra reaksjonen. e) Det pulses  $\text{H}_2\text{O}$ . f)  $\text{H}_2\text{O}$  reagerer med den  $\text{CH}_3$ -terminerte overflaten. Overflaten blir nå igjen OH-terminert, og  $\text{CH}_4$  forlater filmen som produkt. g) overflaten er nå OH-terminert. Et opphold i pulsingen lar bæregassen fordrive rester av forløper og produkter fra reaksjonen. h,i) Prosessen gjentas inntil ønsket tykkelse på filmen er nådd.

### 2.1.3 ALD-vinduet

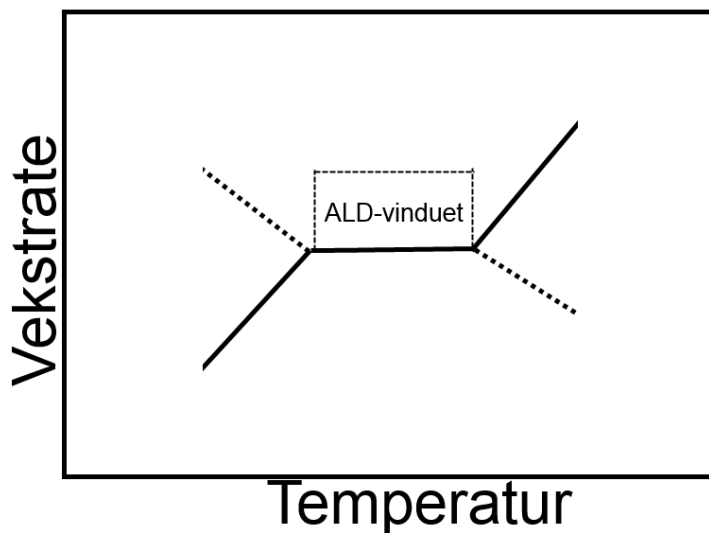
ALD-prosessen er temperatursensitiv. Ved for lave temperaturer i reaksjonskammeret kan to problemer oppstå:

1. På grunn av for høy aktiveringsenergi til reaksjonen med substratet vil forløperne ikke reagere med substratet i stor nok grad, og overflaten på substratet vil ikke mettes under forløperpulsene. Dette vil føre til at veksten av film blir ujevn og lavere enn forventet.
2. Dersom temperaturen er lavere enn sublimasjonstemperaturen til forløperne, kan det føre til kondensasjon og fysisk adsorpsjon av forløper på overflaten. Dette fører til økt vekst, men ofte med urenheter på grunn av ufullstendig ligandbytte.

Når temperaturen blir for høy kan disse problemene oppstå:

1. Forløperne dekomponerer. Dette fører til at produktene fra dekomponeringen forurensrer substratet og fører til urenheter i filmen og høyere filmvekst.
2. Desorpsjon av forløper fra overflaten. Dersom temperaturen er for høy kan det føre til at adsorbert forløper desorberes før neste steg i prosessen, slik at overflaten ikke er mettet. Dette vil føre til at vekstraten minker.

Temperatursonen for en bestemt reaksjon der ingen av disse effektene oppstår (hvis den finnes) kaller vi *ALD-vinduet*, se.



Figur 7: Vekstrate som funksjon av temperatur, med ALD, vinduet markert.



## **2.2 Røntgenkarakterisering**

Røntgenstråling har vært et av de viktigste karakteriseringsverktøyene innen materialvitenskap, fysikk og kjemi de siste hundre årene.

### **2.2.1 Røntgenkilder**

For å kunne gjøre karakteriseringsforsøk med røntgen, må man ha en røntgenkilde som passer til det formålet man har. Det finnes flere forskjellige typer røntgenkilder, noen av dem er ganske små og billige i drift, mens andre er store som hus og er svært dyre å drifte.

#### **2.2.1.1 Røntgenrør**

Røntgenstråler kan genereres i et røntgenrør. Et slikt rør inneholder en katode, som sender ut elektroner, og en anode som fanger dem opp. Elektronene blir akselerert fra katoden til anoden ved hjelp av et påsatt elektrisk felt. Når elektronene treffer anoden genereres to typer røntgenstråling, bremsestråling og karakteristisk stråling.

Bremsestråling er strålingen som oppstår ved at elektronene bremses opp når de kolliderer med anoden. Denne strålingen utgjør et kontinuerlig spektrum der maksimum energi er lik den kinetiske energien til de akselererte elektronene.

Den karakteristiske strålingen oppstår ved at elektroner eksiteres fra atomene i anoden. Elektroner fra elektronskall med høyere energi vil så deeksiteres for å fylle de ledige elektronskallene som er etterlatt av de eksiterte elektronene. Strålingen som frigjøres fra denne deeksitasjonen er den karakteristiske strålingen. Energien på denne strålingen er avhengig av anodematerialet og uavhengig av den kinetiske energien til de innkommende elektronene, så lenge denne er stor nok.

#### **2.2.1.2 Synkrotronstråling**

Synkrotronstråling er stråling som oppstår når elektroner akselereres radielt i et magnetfelt. Ved hjelp av synkrotronlyskilder kan man oppnå røntgenstråler med svært

høy brillians. Brillians er et mål på kvaliteten til strålingen som avhenger av antall elektroner, angulær divergens, arealet til tverrsnittet til strålen, og hvor stor andel av elektronene som er innenfor en frekvensbåndbredde på 0,1 % av ønsket frekvens. Brilliansen er definert med denne ligningen:

$$Brillians = \frac{n}{\delta^2 * A * (0,001 * f)} \quad \text{Likning 1}$$

Der  $n$  er antall fotoner per sekund  $\delta$  er divergensen til strålen i mrad,  $A$  er tverrsnittet til strålen i  $\text{mm}^2$  og  $f$  er den ønskede frekvensen på strålen.

Stråling fra en synkrotronlyskilde produseres vanligvis i en såkalt lagringsring, som er et torusformet flyverør for elektroner der banehastigheten til elektronene holdes konstant. Røntgenstråling blir produsert av bøyemagnetene som akselererer elektronene radielt rundt sirkelbanen, i tillegg til med såkalte undulatorer hvor elektronstrålen blir ledet gjennom et periodisk alternerende magnetfelt som får elektronstrålen til å oscillere, og dermed sende ut mindre bunter med røntgenstråling. Synkrotroner er dessverre svært dyre i drift og kan ikke uten videre flyttes på da de er meget store, Figur 8. På grunn av dette er det ikke vanlig for institutter og andre forskningsinstitusjoner å ha en egen synkrotron. Isteden går gjerne institusjoner i flere land sammen om å drifte en synkrotron der medlemmene kan søke om å få stråletid. ESRF er for eksempel et slikt samarbeidsprosjekt hvor flere land har gått sammen for å drifte en synkrotron.



Figur 8: Synkrotronen ved ESRF I Grenoble, Frankrike [28].

### 2.2.2 Diffraksjon

En av de vanligste karakteriseringsteknikkene for krystaller er røntgendiffraksjon (X-ray diffraction, XRD), der refleksjon fra periodiske plan i krystallstrukturen undersøkes. I en struktur med en enhetscelle som er utspent av vektorene  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  og  $\mathbf{a}_3$  beskrives disse planene med indekser  $(hkl)$  der  $h$  er antall parallelle plan som skjærer  $\mathbf{a}_1$ ,  $k$  er antall som skjærer  $\mathbf{a}_2$  og  $l$  er antall plan som skjærer  $\mathbf{a}_3$ . Disse indeksene kalles Miller-indekser og brukes også til å betegne refleksene fra planene.

Ved å bestråle krystallen med monokromatisk røntgenstråling, mens den innkommende vinkelen mellom strålen og krystallen er kjent, kan man fange opp de spredte, utkommende strålene og analysere diffraksjonsmønsteret. På grunn av interferens vil kun reflekser ved gitte vinkler være tillatt. Disse vinklene er gitt av Braggs lov:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

**Likning 2**

Der  $d$  er planavstanden,  $\theta$  er vinkelen mellom innkommende stråle og planene,  $\lambda$  er bølgelengden til strålingen og  $n$  er et heltall.

Intensiteten på refleksene fra planene i krystallen er gitt av strukturfaktoren til  $\mathbf{F}$  til krystallstrukturen som undersøkes. Denne faktoren er gitt av

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum_1^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad \text{Likning 3}$$

der  $f_n$  er atomfaktoren til et gitt atom i enhetscellen med koordinater  $x_n$ ,  $y_n$  og  $z_n$  og  $h$ ,  $k$  og  $l$  er millerindeksene til plansettet som undersøkes. I tilfeller hvor strukturfaktoren  $\mathbf{F}_{hkl} = 0$ , vil refleksene ikke opptre i diffraktogrammet, de er såkalte forbudte refleks.

### 2.2.2.1 Det resiproke rom

For å få en bedre forståelse av hvordan diffraksjonsdataene henger sammen med strukturen til krystallen som blir undersøkt, er det gunstig å ha en forståelse for det som kalles det resiproke rom. Gitteret som utgjør det resiproke rom er definert av et sett vektorer  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  og  $\mathbf{b}_3$ . Disse vektorene er gitt av vektorene som beskriver enhetscellen til strukturen i det reelle rom  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  og  $\mathbf{a}_3$  ved:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \text{Likning 4}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3)} \quad \text{Likning 5}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad \text{Likning 6}$$

Hvert punkt i det resiproke gitteret representerer et sett med plan i det reelle rom. Det totale settet med gitterpunkter i det resiproke rom beskrives som

$$\mathbf{G} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad \text{Likning 7}$$

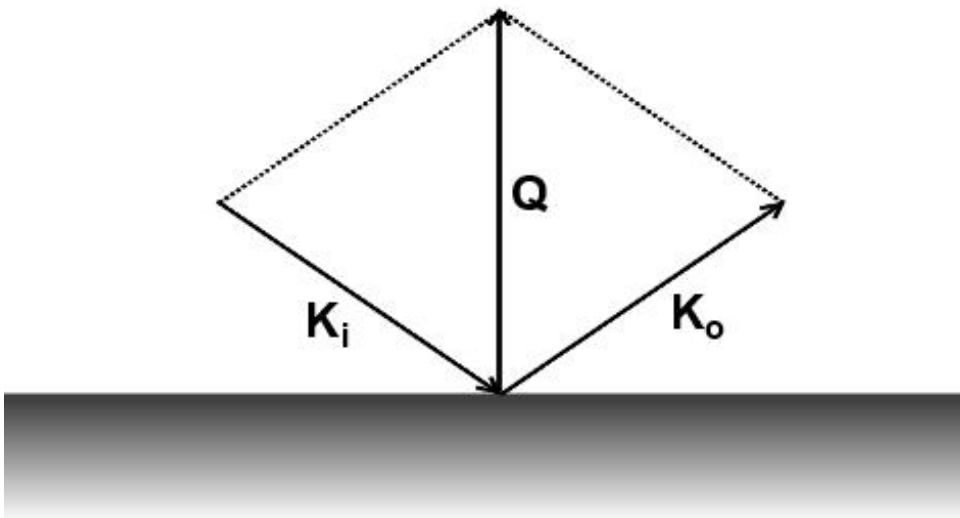
Der  $h$ ,  $k$  og  $l$  er heltall som tilsvarer Miller-indeksen til planene i det reelle rom.

Det som avgjør hvor i det resiproke rom som probes under et diffraksjonsforsøk er spredningsvektoren  $\mathbf{Q}$  som er gitt av

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}_o - \mathbf{K}_i \quad \text{Likning 8}$$

der  $\mathbf{K}_o$  er bølgevektoren til den spredte strålen, og  $\mathbf{K}_i$  er bølgevektoren til den innkommende strålen. Lengden til disse bølgevektorene er gitt av:

$$|\mathbf{K}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Likning 9}$$



Figur 9: Konstruksjon av spredningsvektoren  $\mathbf{Q}$  fra innkommende og spredt bølgevektor.

For at diffraksjon skal kunne oppstå må denne spredningsvektoren peke på et av gitterpunktene I det resiproke rom.

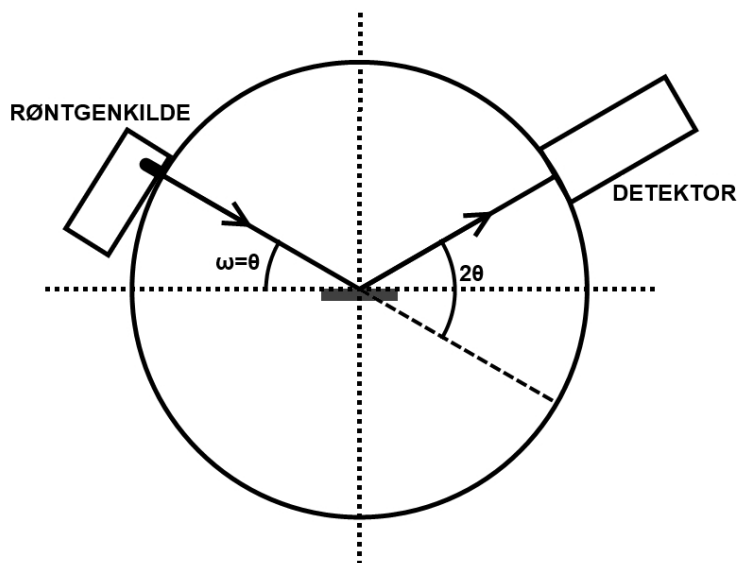
$$\mathbf{Q} = \mathbf{G}$$

**Likning 10**

Denne betingelsen kan reduseres til Braggs lov.

#### **2.2.2.2 $\theta/2\theta$ scan**

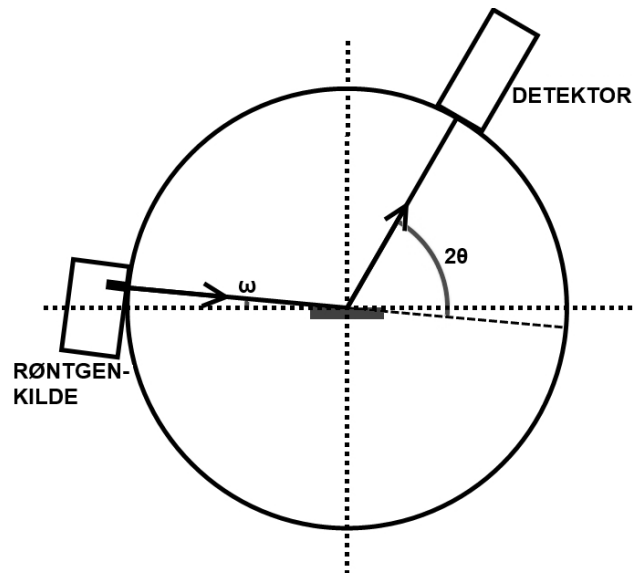
$\theta/2\theta$  scan er en av de vanligste måtene å gjøre en diffraksjonsmåling. Det gjennomføres ved at røntgenkilden og detektoren beveges samtidig i forhold til prøven slik at dersom vinkelen mellom den innkommende strålen og detektoren er  $2\theta$ , så er vinkelen mellom den innkommende strålen og prøven  $\omega = \theta$ . Se Figur 10. Dette er en svært god måte å gjøre pulverdiffraksjonsforsøk, fordi det er enkelt å preparere prøver og lage automatiserte systemer som kan gjøre forsøk på mange prøver i serie. For tynne filmer kan metoden derimot by på problemer, da signalet fra filmen ofte blir svært lite i forhold til støy og signalet fra substratet. En annen ulempe er at dersom filmen har en foretrukket orientering på krystallittene vil dette gjøre at intensiteten på refleksene ikke vil stemme overens med hva som forventes, eller i verste fall kan toppene forsvinne helt fra diffraktogrammene.



Figur 10: Oppsett for  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraksjonsforsøk, der innfallende vinkel  $\omega = \theta$ .

### 2.2.2.3 Grazing Incidence XRD

Ved røntgendiffraksjonsforsøk på tynne filmer, er det ofte et problem at signalet fra filmen blir svært lite i forhold til støy og signal fra substratet. I tillegg er det et problem at det belyste volumet av filmen ikke er konstant ved  $\theta/2\theta$ -skann, dette fører til at intensiteten til toppene i diffraktogrammene faller fort ved økende vinkel. Dette problemet kan i enkelte tilfeller reduseres ved å bruke en Grazing Incidence XRD (GIXRD). I motsetning til  $\theta/2\theta$ -scan, er det ved GIXRD ikke lik vinkel i forhold til prøven på innkommende stråle og detektoren. I stedet er den innkommende strålen låst ved en lav vinkel  $\omega$ , som bestemmes slik at den er rett over kritisk vinkel  $\theta_c$ , mens detektoren skannes, se Figur 11. Dette fører til at veilengden gjennom filmen blir mye lengre, spesielt ved høye vinkler, noe som fører til bedre signal fra filmen. I tillegg kan man, dersom filmen er lagt på et enkrystallsubstrat unngå signal fra substratet, da  $Q$ -vektor ikke lenger beveger seg langs  $(h00)$  akse i det resiproke rom. Ulempen med denne typen skann er at dersom filmen har en foretrukket orientering på krystallittene, vil man også kunne oppleve at intensiteten på toppene i diffraktogrammet er lavere enn forventet eller helt fraværende.



**Figur 11: Oppsett for GIXRD.** Den innfallende vinkelen bestemmes ut ifra tettheten til filmen, og holdes fast mens  $2\theta$  skannes.

#### 2.2.2.4 RSM

Resiprocal Space Mapping (RSM), er en metode der det kartlegges et plan i det resiproke rom ved å bevege både  $\omega$  og  $2\theta$  mens diffraksjonsdata samles inn. Ved hjelp av denne teknikken kan man i detalj se hvordan reflekser fra film og substrat ligger i forhold til hverandre i det resiproke rom. Fra denne typen data kan man blant annet analysere belastning på filmen fra substratet i form av stress og orientering av filmen i forhold til substrat.

#### 2.2.3 XRR

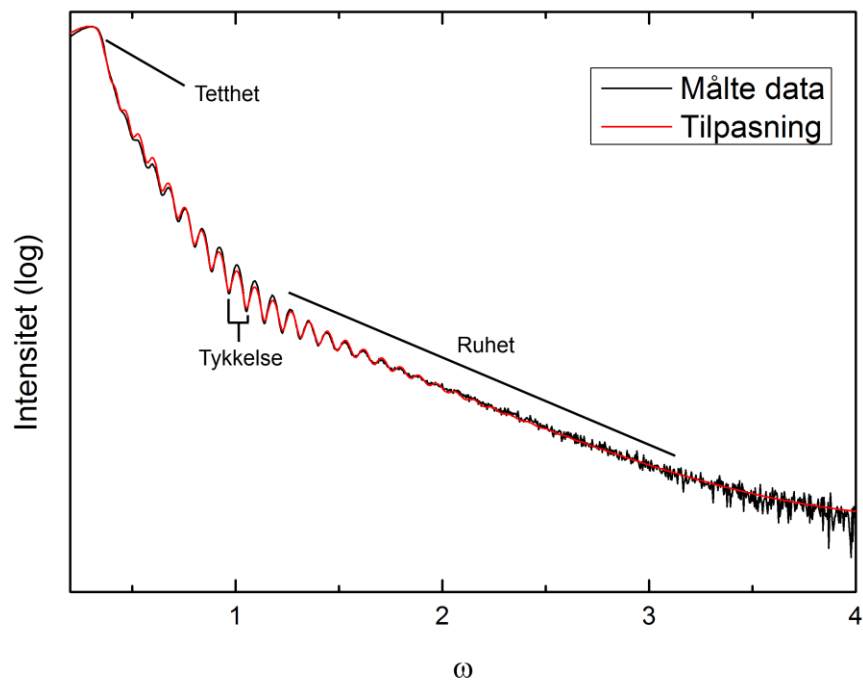
Røntgenreflektometri (X-Ray Reflectometry), XRR, er en røntgenkarakteriseringsteknikk for tynne filmer og andre overflater der det gjøres et koblet  $\theta/2\theta$ -scan ved lave vinkler og det måles refleksjon fra prøven. Med denne teknikken kan man avgjøre prøvens tetthet, ruhet og filmtykkelse.

Under en gitt innkommende vinkel,  $\theta_c$ , vil det være total refleksjon av røntgenstrålen, denne vinkelen kalles den kritiske vinkelen. Posisjonen til  $\theta_c$  er i direkte sammenheng med elektrontettheten til prøven ved overflaten.



Ved vinkler over  $\theta_c$  vil den innkommende strålen trenge gjennom overflaten. Dersom det er en tynn film som undersøkes, kan strålen også reflekteres i overgangen mellom film og substrat. Interferens mellom disse refleksjonene vil gi oscillasjoner i intensiteten til den utgående strålen ved økende  $\theta$ . Toppene i disse oscillasjonene vil komme når den ekstra veilengden elektronene som reflekteres fra overgangen mellom film og substrat må bevege seg er et multippel av bølgelengden til strålen. Fra denne oscillasjonen kan tykkelsen til filmen regnes ut.

Ruheten til overflaten på filmen og på grenseflaten mot substratet vil kunne avgjøre hvor fort oscillasjonene avtar når den vinkelen mellom den innkommende strålen og prøven,  $\theta$ , øker.



**Figur 12: Typisk XRR-opptak med tilpasningskurve. Områdene i opptaket som forteller om forskjellige aspekter ved filmen er markert.**

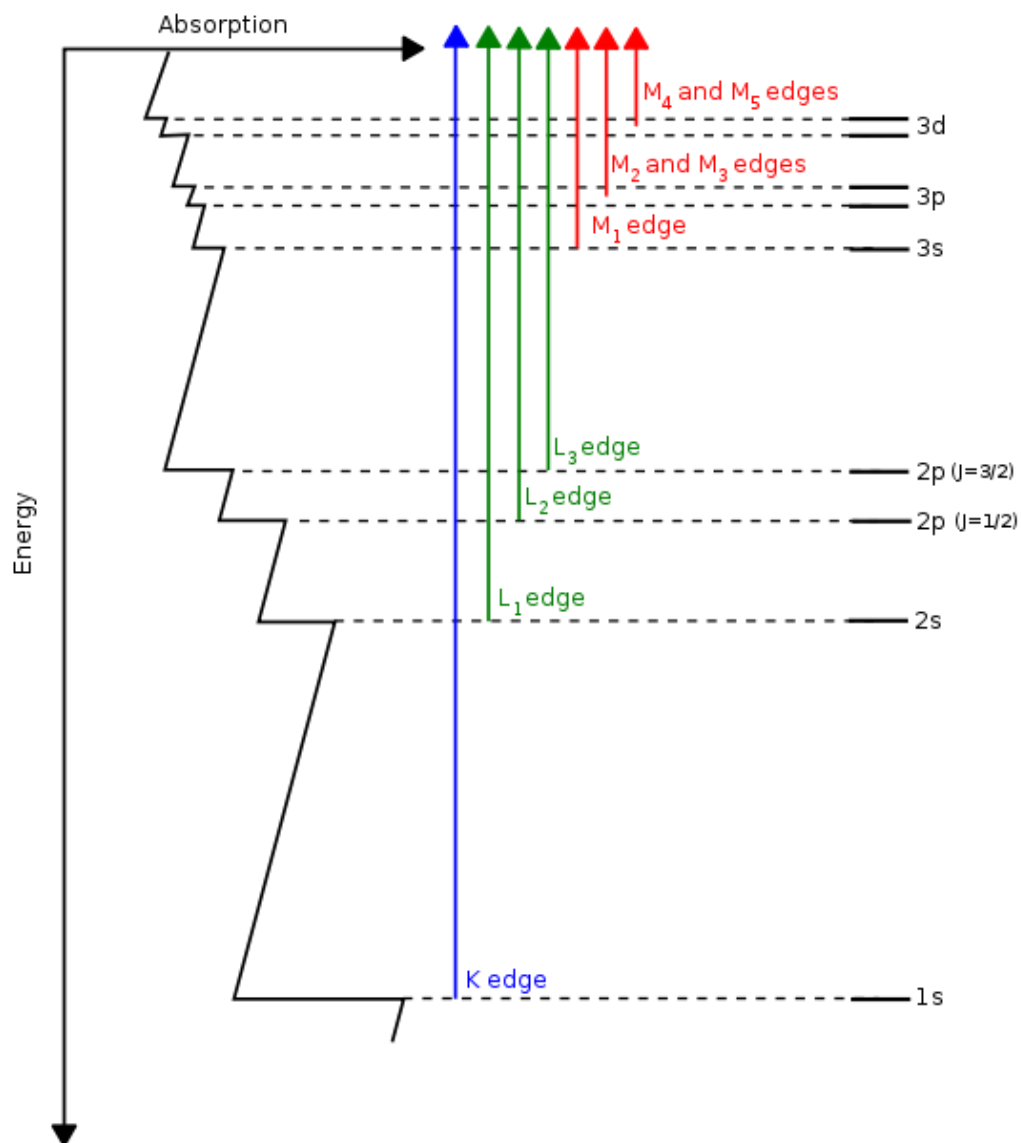
Beregningen av tetthet, ruhet og filmtykkelse gjøres ved hjelp av et dataprogram som lager en modell fra opplysninger om prøven og tilpasser det til de målte dataene.

## **2.2.4 Røntgenabsorpsjon**

### **2.2.4.1 XAS**

Røntgenabsorpsjonspektroskopi, XAS(X-ray absorption spectroscopy) er en ikkedestruktiv røntgenkarakteriseringsteknikk der en prøve blir bestrålt av røntgenstråling med varierende bølgelengde gjennom et energiintervall. Mengden av strålen som blir absorbert for hver bølgelengde blir så målt.

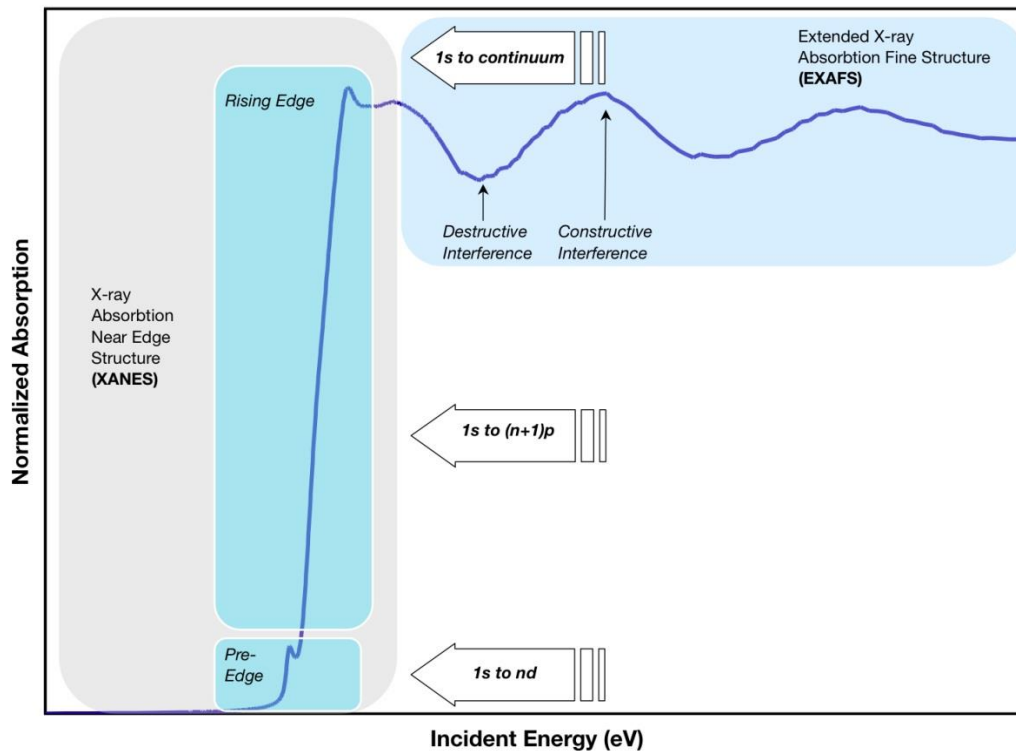
De områdene i energispekteret som blir undersøkt under XAS-forsøk er områdene rundt såkalte absorpsjonskanter (absorption edges). Disse kantene finnes ved energier som tilsvarer eksitasjon av elektroner i prøven fra lavereliggende orbitaler til det kontinuerlige spekteret, der orbitalene ligger så tett i energi at de overlapper. Se Figur 13.



**Figur 13: Absorpsjonskantene til et grunstoff kommer av eksitasjon fra lavtliggende orbitaler og til det kontinuerlige spekteret. K-kanten er eksitasjon fra 1s orbitalen. [29].**

Eksitasjon fra 1s orbitalen gir opphav til K-kanten, som er den vanligste kanten å undersøke. Området rundt en slik kant inneholder mye informasjon om prøven. Siden det finnes tomme orbitaler ved lavere energi enn det kontinuerlige spekteret, vil det være et lite område der overganger fra s- til p-orbitaler fører til en sterk økning av absorpsjonen, dette området kalles den stigende kanten (rising edge). Energiområdet på oversiden av kanten inneholder informasjon om interatomære avstander og symmetri på bakgrunn av interferens av de eksiterte elektronenes bølgefunksjoner. Ved lavere energier enn

kantposisjonen kan det også være såkalte «pre-edge features», disse kan komme av overganger mellom s og d orbitalene. Se Figur 14



**Figur 14:** De forskjellige delene av et XAS-spektrum. [30].

For å avgjøre oksidasjonstrinn fra XAS data er det ofte nok å gjøre en lineær sammensetning av to standardmålinger. Det vil si at kantposisjonen vil flytte seg lineært med valenstilstanden, slik at en prøve med oksidasjonstrinn 2,5 vil ha en kantposisjon midt mellom standarder av samme grunnstoff med oksidasjonstrinn 2 og 3.

#### 2.2.4.2 XRF

Røntgenfluorescens eller XRF(X-Ray Fluoresence) er en karakteriseringsteknikk som brukes for å avgjøre det elementære innholdet i en prøve. Dette gjøres ved å analysere prøvens karakteristiske stråling. Prøven blir bestrålt med høyenergi røntgenstråling, hvilket eksiterer elektroner på lave energinivåer i atomene. Dette fører til at andre høyereleggende elektroner kan falle ned i energi og dermed avgi røntgenstråling som

fluorescens. Disse fluorescensfotonene kan så analyseres for å avgjøre innholdet av forskjellige grunnstoffer

.



### 3. Eksperimentelt

Tynne filmer av La-Ni-O ble fremstilt ved hjelp av ALD-teknikken med  $\text{La}(\text{thd})_3$  (Multivalent, CAS:14319-53-3 Renhet: 99,9 % ),  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (Sigma Aldrich, CAS: 3264-82-2) og  $\text{O}_3$  som forløpere. ALD-reaktoren var av typen F-120 (ASM Microchemistry), og blir forsynt med ozon fra en ekstern ozongenerator (Merke: In USA inc. AC series). En intern temperaturgradient i reaktoren ble satt slik at begge forløperne skulle dampe godt samt kondensere i forløperrørene før tilbakesuget. Reaktorens 5 temperatursoner ble satt til 125, 175, 185, 225 og 250 °C. Nikkelforløperen ble plassert i sone 2 på 175 °C og lantanforløperen i sone 3 på 185 °C, tilsvarende tidligere rapporterte vekstbetingelser for binære oksider i disse systemene.[22, 23] Sone 5 er reaksjonskammeret og temperaturen der er holdt ved 250 °C dersom ikke noe annet er spesifisert.

Resublimasjon ble gjennomført for å øke renheten til nikkelforløperen ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , Sigma-Aldrich CAS: 3264-82-2). Dette gjøres ved at noen gram av forløperen, som er angitt til 95 % ren, ble plassert i en liten ovn (Büchi glass oven B580), med en vannkjølt ”finger”. Vannkjølesystemet var av typen Neslab RTE-200. Ovnene ble koblet til en pumpe og pumpet ned til vakuum, før den ble varmet til 175 °C. Temperaturen på vannet i fingeren ble satt til 60 °C. Denne oppvarmingen foregikk over natten. Dagen etter ble det resublimerte produktet skrapet av fingeren med en spatel og overført til et glass for oppbevaring.

Det ble brukt flere typer substrater for tyntfilmdeponering under gjennomførelsen av denne oppgaven. Si (1 0 0) (bordopet, 750-800  $\mu\text{m}$ , Universitywafer), glass (50  $\times$  76  $\times$  1 mm, Glaswarenfabrik Karl Hecht KG) og  $\text{SrTiO}_3$  (1 0 0) (STO) (10  $\times$  10  $\times$  0,5 med mer, mtixtl).

STO-substratene ble behandlet med en  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF-løsning for å oppnå en titanterminert overflate som beskrevet av Kawasaki et al.[31]. Dette ble gjennomført ved at STO-substratene ble senket i et bad av  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF-løsning i 10 minutter, før de ble fjernet fra badet og skylt med ionebyttet vann for å fjerne overflødig  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF-løsning.

Binær NiO-film ble fremstilt med  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  og  $\text{O}_3$  som forløpere for å teste at forløperne fungerte som forventet. En liten mengde  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  ble plassert i en glassbåt inne forløperrøret før dette ble ført inn i reaktoren slik at  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  havnet i reaktorens temperatursone 2 (175 °C). Deretter ble to Si-substrater plassert i reaksjonskammeret i reaktoren. Reaktoren ble så lukket og systemet ble pumpet ned til omtrent 2,9 mbar. Etter at systemet var pumpet ned, ble systemet varmet opp slik at det samsvarte med den bestemte temperaturprofilen. Deretter ble det pulset en syklus bestående av en  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -puls og en  $\text{O}_3$ -puls. Det ble først pulset  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  i 1 sekund, deretter 1 sekund opphold med nitrogenflow for å rense kammeret for forløper, 3 sekunder  $\text{O}_3$  før 2 sekunder opprensingsopphold, tilsvarende tidligere rapporterte betingelser for selvhindrende vekst for dette systemet[23]. Denne syklusen ble gjentatt 1000 ganger.

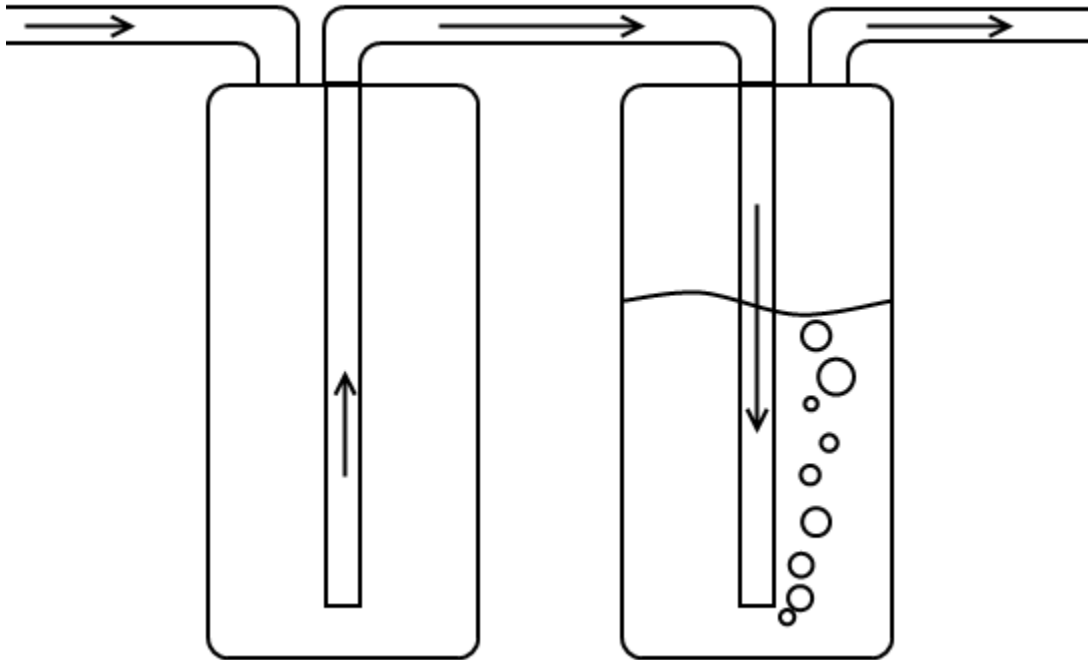
$\text{La}_2\text{O}_3$ -film ble så fremstilt med samme prosedyre som NiO-filmen, bortsett fra at båten med  $\text{La}(\text{thd})_3$  var plassert i forløperrøret slik at den havnet i reaktorens temperatursone 3 (185 °C) når røret ble plassert i reaktoren. Pulsetidene som ble brukt var: 2s  $\text{La}(\text{thd})_3$ , 1s opphold, 3s  $\text{O}_3$  og 2s opphold, tilsvarende tidligere rapporterte betingelser for selvhindrende vekst for dette systemet[22].

En rekke tertiære oksidtynnfilmer ble fremstilt med både  $\text{La}(\text{thd})_3$  og  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  som forløpere. Disse filmene ble fremstilt ved at 1000 sykluser, med en varierende andel Ni-sykluser og La-sykluser, ble gjennomført. Mange av disse filmene ble analysert med røntgenfluorescens på en Philips PW2400 spektrometer og analysert i programvaren Uniquant (Omega Data Systems, ver. 2, 1994) for å avgjøre den kjemiske sammensetningen i filmen. Denne analysen gir resultat i oksidvektprosent, som deretter må regnes om til elementær sammensetning. Oksygeninnholdet i prøvene kan ikke avgjøres med denne teknikken.

Oppvarmingsforsøk ble gjennomført med RTP («Rapid Thermal Processing», MTI OTF-1200X) til 650, 800, 900 og 1000 °C under en strøm av  $\text{O}_2$ . Det ble konstruert et oppsett for å hindre tilbakesug av luft inn i varmekammeret samt overvåke flow av  $\text{O}_2$ , bestående av to flasker hvor en var fylt med silikonolje, og den andre hindret at denne ble sugd inn i RTPen ved trykkfall, se Figur 15. Varmekammeret ble først pumpet til vakuum før  $\text{O}_2$



tilførselen ble åpnet. Når trykket i varmekammeret var nådd romtrykk, ble det åpnet en ventil for utslipp av gassen slik at trykket forble stabilt. Deretter ble oppvarmingen startet.



**Figur 15: Oppsett for å hindre tilbakesug av luft i RTP, samt overvåke  $O_2$ -flow. Pilene markerer flow av  $O_2$ .**

Tynne filmer av  $LaNiO_3$  på STO-substrat ble forsøkt redusert ved varmebehandling i inert og reduserende atmosfære. Filmene ble varmet på  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  i Ar- og 4 %  $H_2$ -atmosfære i 48 timer.

Ledningsevнемålinger ble gjennomført ved hjelp av firepunktsprobe på filmer lagt på STO-substrat.

Røntgenabsorpsjonsmålinger ble gjennomført ved den sveitsisk-norske strålelinjen ved ESRF («European Synchrotron Radiation Facility») i Grenoble. Dette ble gjort i et oppsett med en fluorescensdetektor. Prøvene ble montert i strålebanen ved hjelp av kontorteip, og ble bestrålt av røntgenstråling med energi mellom 8,1 og 8,5 keV.

Det ble gjort rutinemessige røntgendiffraksjon  $\theta/2\theta$ -målinger på et instrument av typen Bruker D8 Discover.

GIXRD, XRR og RSM målinger ble gjennomført på et tynnfilmdiffraktometer av typen PanAlytical Empyrean. Optikken som ble brukt i disse målingene er oppført i Tabell 1.

**Tabell 1: Oversikt over forskjellig optikk brukt på PanAlytical Empyrean diffraktometeret under forskjellige målinger.**

Målingstype	Optikk på innkommende stråle	Optikk på spredt stråle
GIXRD	Parallellstrålespeil, $1/32^\circ$ divergensspalte	Soller-spalter 0,04 rad, parallellplatekollimatorspalte $0,27^\circ$ , parallellplatekollimator 0,10 mm
XRR	Parallellstrålespeil, $1/32^\circ$ divergensspalte	Soller-spalter 0,04 rad, XRR-spalte
RSM	Hybrid parallellstrålespeil og 2-trinns monokromator, $1/32^\circ$ eller $1/16^\circ$ divergensspalte	Soller-spalter 0,04 rad

Tabell 2 inneholder en liste over kjemikalier som er brukt i arbeidet med denne oppgaven.

**Tabell 2: Kjemikalier brukt i for deponering av tynne filmer og behandling av tynne filmer og substrater.**

Navn	Strukturformel	Forkortelse	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer
Lantan(III)-2,2,6,6-tetrametylheptan-3,5-dionat	$\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$	$\text{La}(\text{thd})_3$	Hvitt pulver	99,9 %	Multivalent	14319-53-3
Nikkel(II)-acetylacetonat	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	Grønt pulver	95 %	Sigma-Aldrich	3264-82-2
Bufret ammoniumfluorid-flussyreløsning	$\text{NH}_4\text{F} - \text{HF}$	-	Væske	-	Sigma-Aldrich	70456-74-5
Ionebyttet vann	$\text{H}_2\text{O}$	-	Væske	Type-2	Ionebyttet ved UiO	-
Okseygen	$\text{O}_2$	-	Gass	99,6 %	AGA	-
Ozon	$\text{O}_3$	-	Gass	-	IN-USA AC-2025 ozongenerator, gir 14 v% $\text{O}_3$	-
Nitrogen	$\text{N}_2$	-	Gass	99,9995 %	Schmidelin-Sirrco 5 nitrogengenerator, gir >99,9995 % ( $\text{N}_2$ og Ar) før Mykrolis filter	-



## 4. Resultater

I løpet av arbeidet med denne masteroppgaven har det blitt gjennomført 103 ALD-synteseforsøk. Resultatene som presenteres i dette avsnittet er basert på et uvalg av disse. De første prosessene som ble gjennomført ble brukt til å bli kjent med reaktoren og syntesemetoden. (JH1001-JH1008), ALD-syntese JH1009-JH1061, ble brukt til å kartlegge det tertiære systemet og en god del problemløsning. Av disse syntesene er prøver fra JH1019-syntesen (1:1 sammensetning av lantan og nikkel) og JH1049 (3:2 sammensetning) presentert i resultatene. ALD-syntesene JH1062 og JH1063 er av filmer med 1:1 sammensetning av lantan og nikkel lagt på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat og Si-substrat med forskjellig tykkelse. JH1064-JH1103 var forsøk på å gjenskape prosessen for å deponere ytterligere prøver med sammensetning tilsvarende RP-faser, disse forsøkene var ikke suksessfulle.

### 4.1 Testing av forløpere og binære prosesser.

Før forsøk på å deponere filmer i det tertiære oksidsystemet La-Ni-O ble utført, ble deponering av filmer i de binære systemene La-O og Ni-O testet for å undersøke vekstrater, og at forløperne fungerte som forventet.

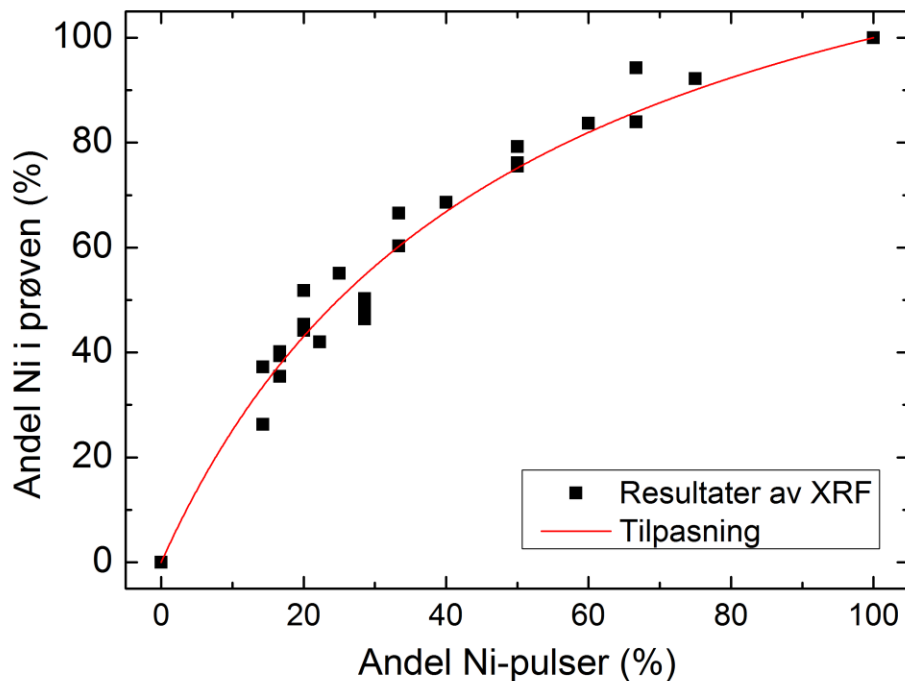
Filmer av  $\text{La}_2\text{O}_3$  ble deponert fra  $\text{La}(\text{thd})_3$  og  $\text{O}_3$  på samme måte som beskrevet i ref [22], og basert på tidligere erfaring fra forskningsgruppa. Sublimeringstemperaturen for  $\text{La}(\text{thd})_3$  var 185 °C. Filmer ble deponert ved 250 °C viste en vekstrate på ca. 40 pm/syklus målt med ellipsometri. Dette er i alle praktiske betydninger tilsvarende det som er oppgitt i litteraturen[22, 32], og de resultatene som er funnet her på forskningsgruppa.

Filmer av NiO ble deponert fra  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  og  $\text{O}_3$  ved å bruke en forløpertemperatur for  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  på 175 °C og 250 °C i reaksjonskammeret. Vekstraten på denne prosessen ble målt til 52 pm/syklus målt med ellipsometri. Dette er litt mindre enn hva Utriainen et al. rapporterer [23] (62 pm/syklus), men det ble antatt at dette var innenfor hva man

kunne forvente av usikkerhet, og resultatet stemte overens med tidligere resultater på forskningsgruppa.

#### **4.2 Kartlegging av sammenheng mellom pulseforhold av La og Ni og sammensetning av tynne filmer.**

Deponering av filmer i det tertiære La-Ni-O systemet ble undersøkt ved å deponere en serie av filmer hvor individuelle sykler for deponering av NiO [ $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{O}_3$ ] og  $\text{La}_2\text{O}_3$  [ $\text{La}(\text{thd})_3 + \text{O}_3$ ] ble kombinert. De individuelle prosessene ble blandet så godt det lot seg gjøre for de forskjellige pulseforholdene som ble undersøkt. Sammensetningsanalyser ble gjennomført med XRF på en rekke tynne filmer deponert med ALD for å kartlegge sammenhengen mellom pulseforhold av kationforløpere og atomær sammensetning i prøvene, se Figur 16. Resultatene fra disse undersøkelsene viser at 1:1 sammensetning av lantan og nikkel kan oppnås ved 7:2 pulsing lantan- og nikkelforløpere. Usikkerheten til XRF-målingene er i størrelsesorden 1-2 %.



Figur 16: Forhold mellom andel Ni i filmer med forskjellig antall Ni-pulser i forhold til La pulser. Linjen viser en tilpasning av dataene med en funksjon av typen  $y = 100 * x / (x + (100 - x) * a)$ , der  $a = 0,33$ .

Under denne kartleggingen oppsto det problemer med å oppnå jevne filmer når La-pulseandelen i ALD-prosessen økte. Ved 4:1 pulsing av lantanforløper og nikkelforløper begynte filmene å få tydelige gradienter. Ved XRF-analyse av disse filmene viste det seg at filmene inneholdt mye mindre La enn det en kunne forvente. Film med 4:1, 7:1 og 8:1 pulsing av lantan i forhold til nikkell hadde henholdsvis 41, 26 og 12 % La, noe som er motsatt trend av det en skulle forvente. Det ble foreslått at problemet kunne være at  $O_3$  ble dekomponert på overflaten, og det ble derfor forsøkt å øke  $O_3$ -pulsene fra 3 sekunder til 10 sekunder. Dette viste seg å ha god effekt på filmen med 4:1 pulsing, som nå hadde omtrent 56 % La. Deponeringene med 7:1 og 8:1 forhold mellom La og Ni pulser ble ikke gjentatt, da det på tidspunktet disse prøvene ble produsert var hovedfokus å produsere film med 1:1 sammensetning av La og Ni for å ha prøver til stråletid på SNBL.

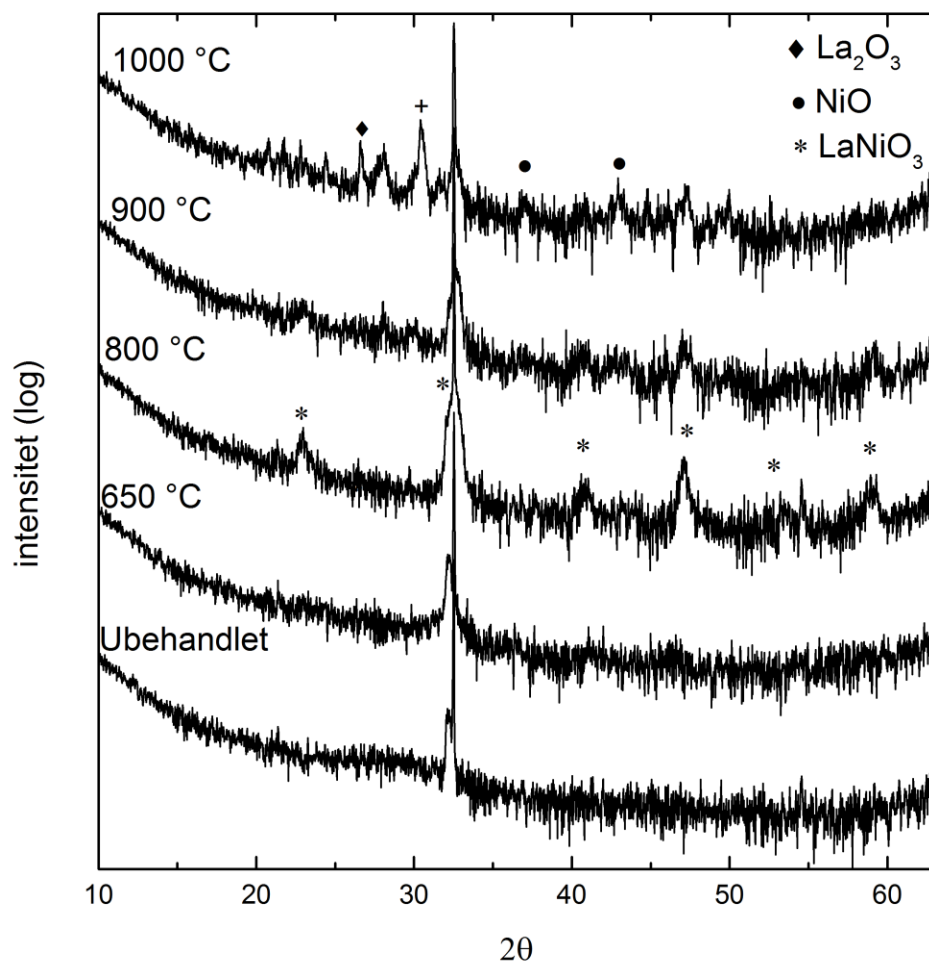
### 4.3 Varmerbehandling av filmer med 1:1 La-Ni-sammensetning på Si-substrat

Det ble forsøkt å deponere filmer med 1:1 sammensetning av nikkel og lantan for å produsere tynne filmer av  $\text{LaNiO}_3$ . Dette ble gjort med et pulseforhold mellom La og Ni i ALD prosessen på 7:2.

En filmprøve på Si-substrat som ble målt med XRF-analyse til omtrentlig denne sammensetningen, var JH1019 som ble vist å ha en sammensetning på 51,81 % Ni og 48,19 % La. Det ble gjort diffraksjonsanalyse av denne prøven som deponert for å undersøke om denne prøven var krystallin som deponert, noe analysen viste at den ikke var. Varmerbehandling med RTP ble utført for flere prøver fra denne syntesen ved 650, 800, 900 og 1000 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære. Det ble så utført  $\theta/2\theta$  røntgendiffraksjonsanalyse på disse prøvene, diffraktogrammene fra disse prøvene er vist i Figur 17.

Etter varmerbehandling på 650 °C kunne man ikke se noen endring i diffraktogrammet fra den ubehandlede filmen fra filmdeponeringen. Det ble så forsøkt å varme til 800 °C. Diffraktogrammet fra denne prøven ser ut til å vise noe som samsvarer det forventede diffraktogrammet fra  $\text{LaNiO}_3$ . Ved oppvarming til 900 °C blir refleksene fra perovskitten i diffraktogrammet mindre, samt at det ser ut til å oppstå noen reflekser mellom  $2\theta$ -verdier på 25° og 32°. Dette samsvarer relativt bra med toppe som forventes i diffraktogram fra målinger på  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Varmerbehandling ved 1000 °C, forsterker disse refleksene, mens refleksene fra  $\text{LaNiO}_3$  svekkes ytterligere. Dette viser at  $\text{LaNiO}_3$  i filmene dekomponerer dersom temperaturen er 900 °C eller høyere. Videre kan det slutes at 800 °C er en gunstig temperatur å behandle filmene på for krystallisering.



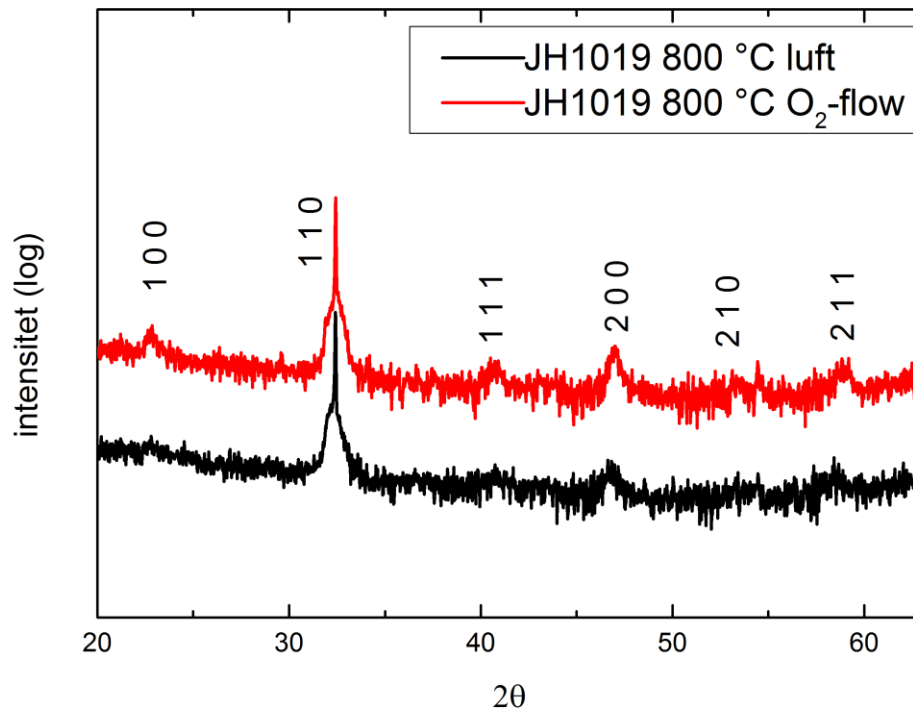


Figur 17:  $\theta/2\theta$  Røntgendiffraktogrammer av tynne filmer med 1:1 sammensetning av Ni og La. En av filmene er ubehandlet etter deponering, de resterende filmene ble varmebehandlet i  $\text{O}_2$  på 650, 800, 900 og 1000 °C. I diffraktogrammet for filmen behandlet på 800 °C er toppene tilhørende  $\text{LaNiO}_3$  markert (\*). I diffraktogrammet tilhørende filmen varmet på 1000 °C er topper fra  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\blacklozenge$ ) og  $\text{NiO}$  ( $\bullet$ ) markert. Toppen markert med + kan muligens tilhøre  $\text{La}_2\text{O}_3$  men er 0,4° forskjøvet. Tykkelsen på disse filmene anslås å være omtrent 66 nm, anslått på bakgrunn av XRR-analyse gjort på film med lik sammensetning. Den store toppen på 32,4° er en topp fra Si-substratet.

Det ble antatt at for å krystallisere  $\text{LaNiO}_3$  måtte oppvarmingen skje med ekstra tilførsel av  $\text{O}_2$  for å oksidere Ni, siden Ni foretrekker Ni(II) framfor Ni(III). Det ble allikevel

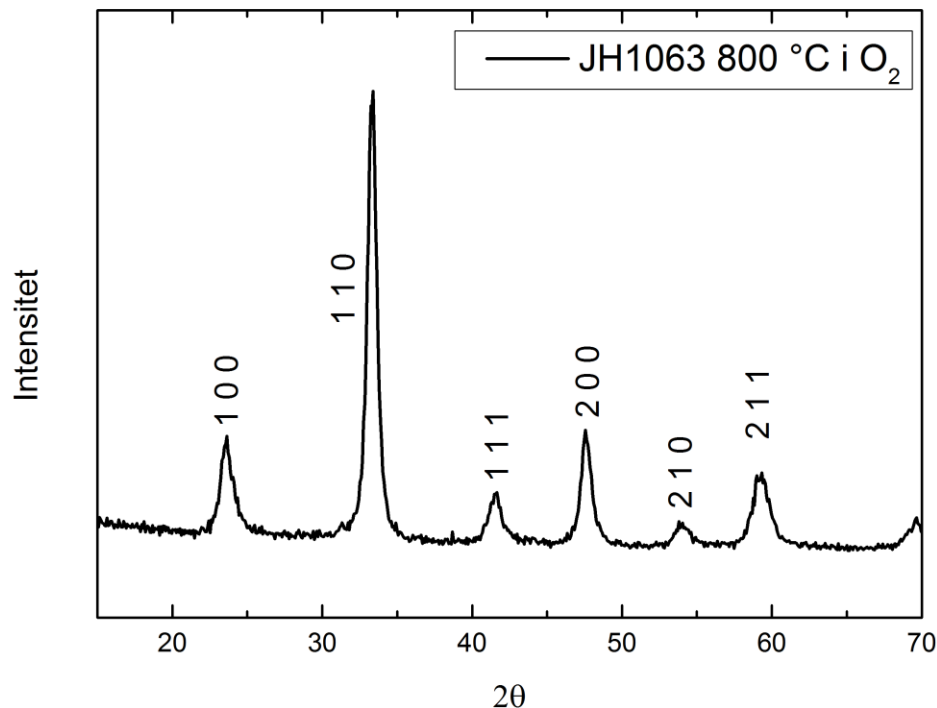
gjennomført en oppvarming til 800 °C av en prøve fra JH1019-syntesen i luft, for å undersøke om O<sub>2</sub>-flowen var nødvendig. Resultatet av røntgendiffraksjon av prøven fra denne oppvarmingen kan sees i Figur 18.

Diffraktogrammet fra oppvarming luft viser tydelig at krystalliniteten ikke blir like god som når oppvarmingen gjennomføres med flow av O<sub>2</sub>.



**Figur 18:**  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av tynne filmer med 1:1 sammensetning av Ni og La. Begge prøvene ble varmebehandlet ved 800 °C i luft (nederst) og i O<sub>2</sub> (øverst) i fem minutter. De korresponderende Millerindeksene til refleksene for LaNiO<sub>3</sub> (\*romgruppe, eller pdf-kort\*) er markert.

En ny prøve med tilnærmet samme sammensetning som JH1019, JH1063, ble varmebehandlet til 800 °C og analysert med GIXRD, Figur 19. Denne analysen bekrefter bedre at prøven som er laget består av fasen polykrystallinsk LaNiO<sub>3</sub>.

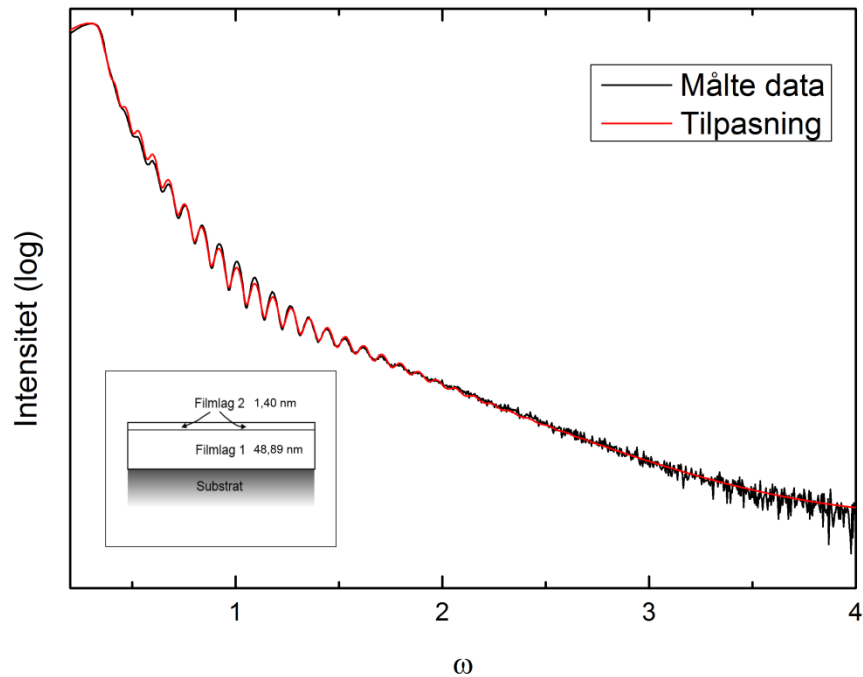


**Figur 19:** GIXRD diffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La, varmet ved 800 °C i O<sub>2</sub>-atmosfære i fem minutter. De korresponderende Millerindeksene til refleksene er markert.

#### 4.4 Bestemmelse av tykkelse på tynne filmer med XRR

Etter at deponering av tynne filmer med 1:1 sammensetning av La og Ni var under kontroll, ble det deponert to sett med filmer. Et sett på tre filmer som var omtrent 50 nm tykke (JH1063) og et sett på tre filmer som var omtrent 5 nm tykke (JH1062). Dette ble gjennomført med en ALD-prosess med 1530 sykluser for 50 nm og 153 sykluser for 5 nm, fordelt på 7/9 La-sykluser og 2/9 Ni-sykluser. Bakgrunnen for deponeringen av filmer med disse tykkelsene, var et ønske om å undersøke effekten av tykkelse på filmen med tanke på oksidasjonstrinn og ledningsevne. Filmene ble deponert på STO-substrat for å forsøke å oppnå orientert eller epitaksiell vekst av film. Ettersom filmene absorberer i lys i det synlige området ble tykkelsesmålinger med ellipsometri vanskelige å tilpasse. Det ble derfor utført analyse med røntgenreflektometri som alternativ metode for å bestemme tykkelse, tetthet og ruhet. I Figur 20, er et XRR-opptak med  $\omega = 0,2^\circ$  til  $4^\circ$  fra

en av prøvene som var antatt rundt 50 nm. I tillegg er kurven som ble tilpasset dataene plottet.

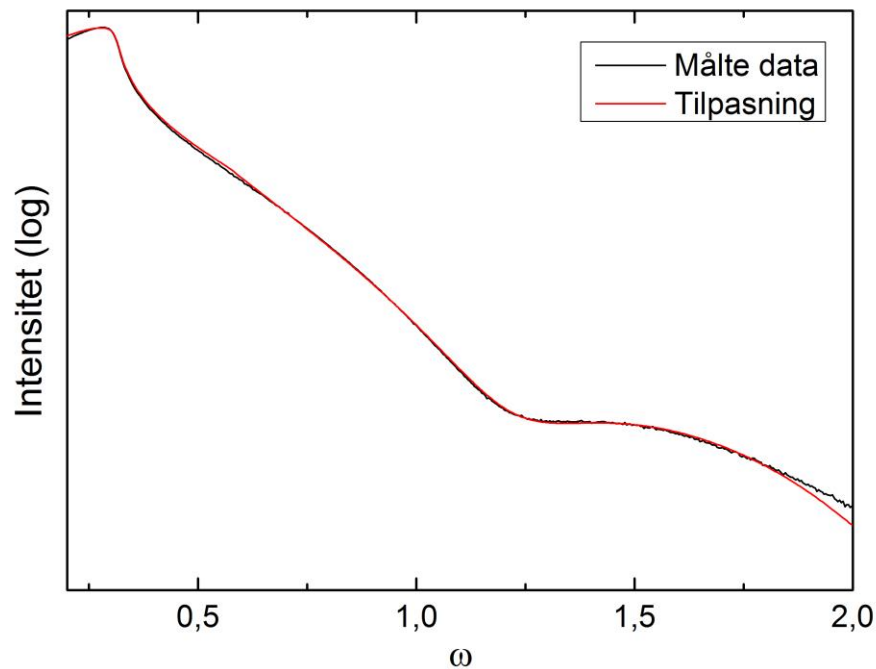


**Figur 20: XRR-opptak og tilpasningskurve til  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO substrat ved 250 °C. Innsett viser de to filmlagene som ble brukt i modellen for å tilpasse dataene.**

For å få til en god tilpasning til opptaket, måtte det legges inn to filmlag i modellen som ble brukt, først et lag med en tetthet på  $6,91 \text{ g/cm}^3$  på 48,89 nm og en ruhet på 0,31 nm, nærmest substratet, deretter et lag med tetthet  $4,44 \text{ g/cm}^3$  en tykkelse på 1,40 nm og en ruhet på 1,28 nm oppå dette. Dette gir en vekstrate på omtrentlig 33 pm/syklus. Tilpasningen viste at ruheten på substratet var 0,84 nm.

En av filmene som var ment å ha en omtrentlig tykkelse på 5 nm, ble også målt og tilpasset med en modell, se Figur 21. Tilpasningen viste at filmen var 4,00 nm tykk, noe som tilsvarer en vekstrate på 26pm/syklus, med en tetthet på  $6,60 \text{ g/cm}^3$ . Ruheten ble tilpasset til 0,73 nm, og ruheten til substratet 0,00 nm. Denne ruheten er imidlertid

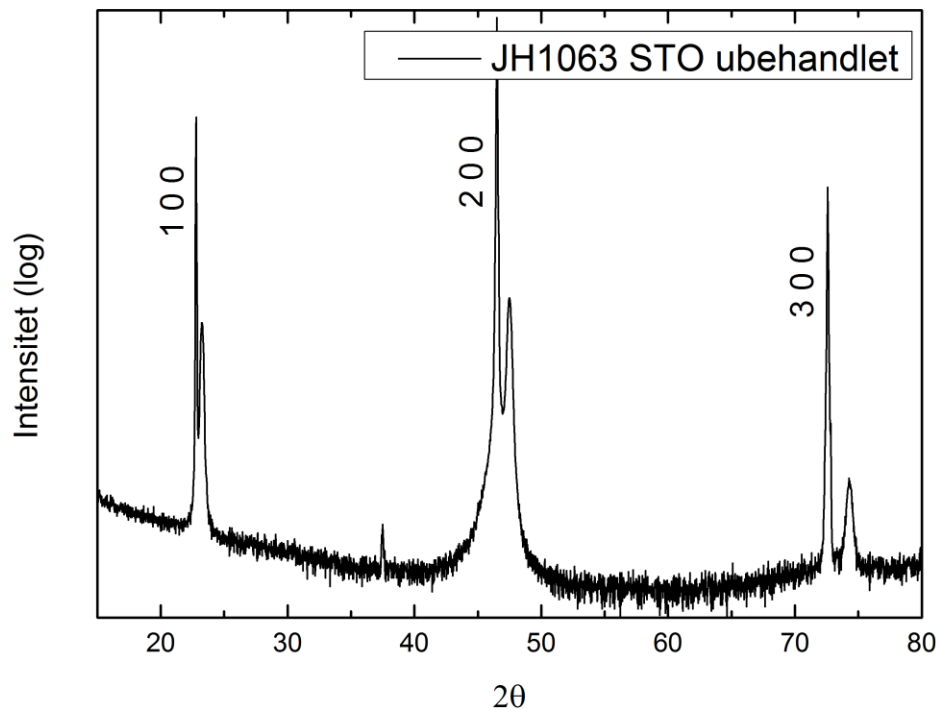
sannsynligvis svært lite nøyaktig, ettersom XRR-opptaket kun går til  $\omega = 2^\circ$  og det ikke er tilstrekkelig for å få bakgrunn og dempingen av oscillasjonene riktig.



Figur 21: XRR-opptak og tilpasningskurve til  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO substrat

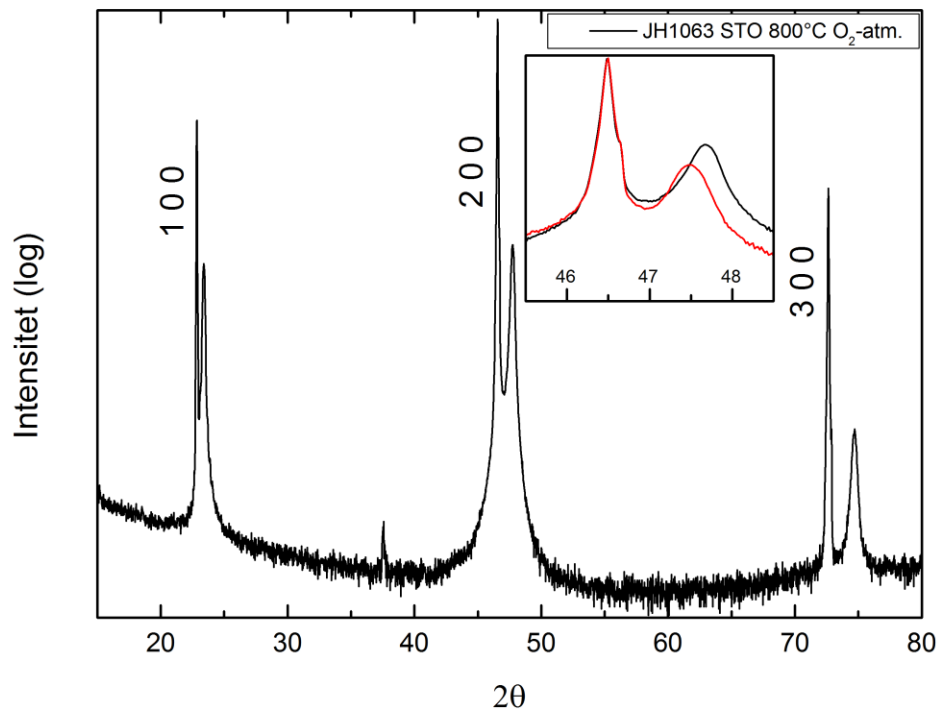
#### 4.5 Varmebehandling og redusering av filmer med 1:1 La-Ni-sammensetning på STO-substrat.

Det ble gjort et  $\theta/2\theta$  røntgendiffraksjonseksperiment for å avgjøre om disse filmene på STO-substrat (JH1063) var krystalline som deponert eller om de måtte varmebehandles, Figur 22. Fra dette diffraktogrammet kan man se at filmen er krystallinsk og orientert i forhold til substratet i retningen til substratnormalen.



**Figur 22:**  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av ubehandlet film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO.

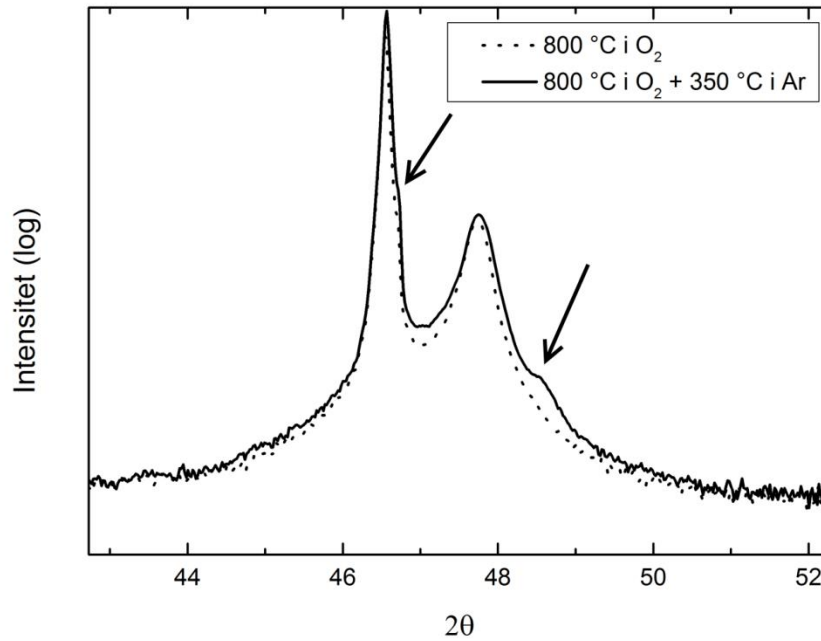
En film fra den samme syntesen ble også varmebehandlet til 800 °C i O<sub>2</sub> atmosfære. Dette ble gjort for å avgjøre om filmen ville bli mer krystallinsk ved oppvarming, eller om den var fullstendig krystallisert som deponert. Et diffraktogram fra et  $\theta/2\theta$ -skann av denne filmen er vist i Figur 23. Intensiteten til refleksene fra filmen i den oppvarmede filmen er merkbart høyere enn på filmen som var ubehandlet. Dette tilsier at filmen har blitt mer krystallinsk som følge av oppvarmingen.



**Figur 23:**  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO, varmebehandlet på 800 °C i  $O_2$ -atmosfære i 5 minutter. Innsett viser (2 0 0)-refleksen til den ubehandlede filmen sammen med den varmebehandlede.

Det ble gjort forsøk på å redusere en prøve deponert på STO-substrat fra den samme syntesen til  $LaNiO_{2.5}$  ved varmebehandling til 350 °C i inert Ar-atmosfære i 12 timer etter at prøven var varmebehandlet på 800 °C i  $O_2$  i fem minutter. Denne behandlingen ga noen små endringer i diffraktogrammet fra den prøven som kun var varmebehandlet, Figur 24. Det har dukket opp en skulder på filmtoppen (markert på figuren med en pil), som ikke var der på prøven som kun var varmebehandlet i  $O_2$ . Denne skulderen ligger omtrent der en kan forvente at det dukker opp en topp i en redusert prøve. Det imidlertid mulig at denne skulderen kommer av en trunkeringseffekt fra filmen, ettersom det også er en slik skulder på substrattoppen (også markert). Dersom prøvene ikke er helt nøyaktig linjert opp når opptaket gjøres, kan denne effekten bli helt borte i diffraktogrammet.

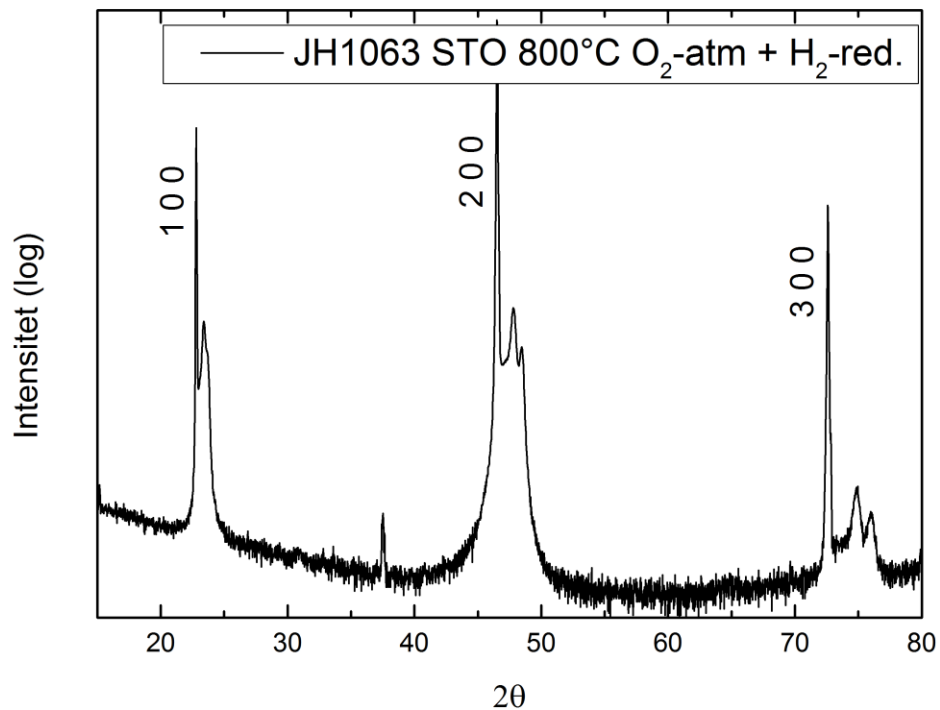
Dette kan også forklare hvorfor intensiteten på substratrefleksen til prøven kun varmet i  $O_2$  er nesten halvparten så intens som substratrefleksen fra prøven varmet i Ar.



**Figur 24:** (2 0 0)-refleksen til film med 1:1 sammensetning av lantan og nikkel, varmebehandlet i fem minutter på 800 °C i  $O_2$ -atmosfære, deretter varmet på 350 °C i Ar. Den stiplede linjen viser diffraktogrammet fra prøve varmet i  $O_2$  på 800 °C, men før oppvarmingen i Ar.

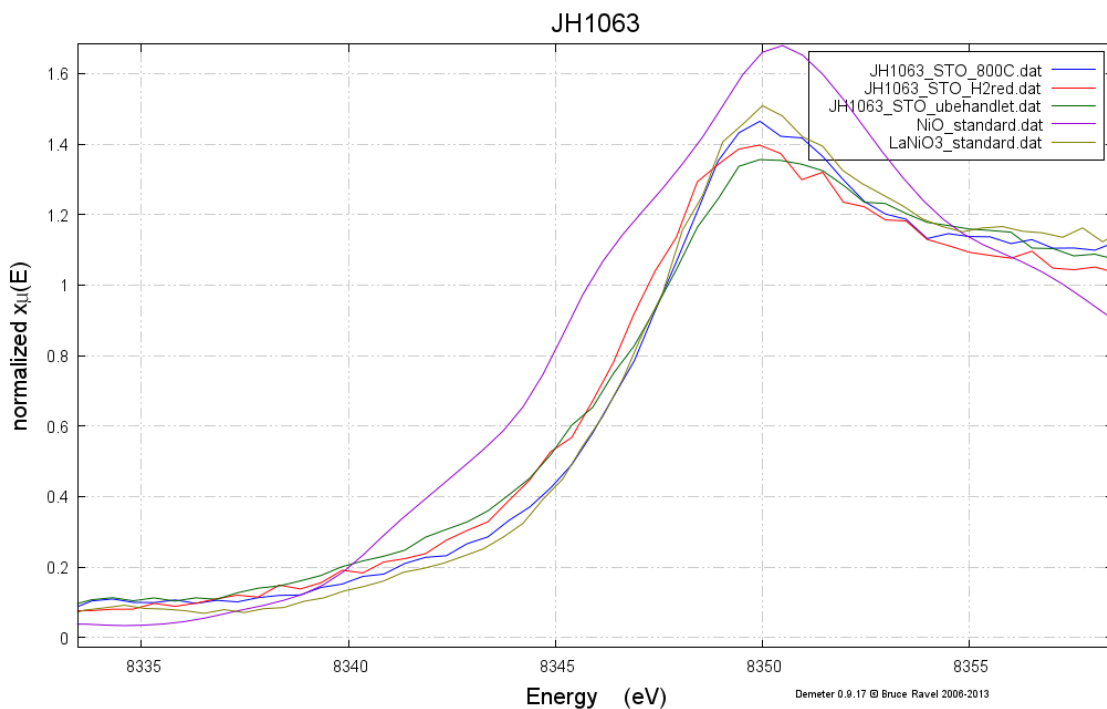
Det ble deretter forsøkt å varmebehandle samme prøve ved 350 °C i 4 %  $H_2$ -atmosfære i 48 timer for å øke mulighetene for å redusere filmen til  $LaNiO_{2.5}$ . Diffraktogrammet fra denne prøven er vist i Figur 25. I dette diffraktogrammet er refleksene til filmen blitt splittet, hvilket passer godt overens med det rapporterte diffraktogrammet for  $La_2Ni_2O_5$  [33].





**Figur 25:**  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO, varmebehandlet på 800 °C i  $O_2$ -atmosfære i 5 minutter og deretter redusert i  $H_2$  på 450 °C i 48 timer.

Det ble gjort røntgenabsorpsjonsforsøk ved den norsk-sveitsiske strålelinjen (SNBL) ved ESRF av de samme prøvene for å kartlegge endringer i oksidasjonstall for Ni under de forskjellige behandlingene. K-absorpsjonskanten til Ni i prøvene av  $LaNiO_{3-x}$  på STO ble undersøkt, samtidig ble det også målt bulkprøver av NiO og  $LaNiO_3$  som standarder, se Figur 26.



**Figur 26: Røntgenabsorpsjonsspektrum målt på tynne filmer av  $\text{LaNiO}_{3-x}$  i tillegg til en NiO standard og  $\text{LaNiO}_3$  bulk prøve. Spekteret er målt rundt Ni K-kanten.**

Fra absorpsjonskantposisjonene har oksidasjonstrinnet til Ni blitt beregnet ved å anta at NiO-standardens har oksidasjonstrinn Ni(II) og at  $\text{LaNiO}_3$  har oksidasjonstrinn Ni(III). Ved å anta at spektrene fra prøver med oksidasjonstall på nikkell mellom Ni(II) og Ni(III) vil være en lineærkombinasjon av disse to spektrene, vil man kunne regne ut oksidasjonstrinnet fra kantposisjonene. Resultatet fra disse utregningene er gitt i Tabell 3. Dessverre har målingene dårlig oppløsning slik at det var vanskelig å avgjøre kantposisjonene eksakt, dette fører til at usikkerheten på disse målingene er relativt stor.

**Tabell 3: Utregnet oksidasjonstrinn fra edgeposisjonene til K-edgen til Ni. Oksidasjonstrinnene ble beregnet ved å anta en lineær sammenheng mellom edgeposisjon og oksidasjonstall. NiO standarden ble antatt å ha oksidasjonstrinn 2, og  $\text{LaNiO}_3$  oksidasjonstrinn 3.**

	Edge-posisjon	Oksidasjonstrinn for Ni
NiO standard	8345,33	2
$\text{LaNiO}_3$ bulk	8347,89	3
JH1063 varmebehandlet ved 800 °C i $\text{O}_2$ , STO	8347,91	3,0
JH1063 ubehandlet, STO	8347,83	3,0
JH1063 varmebehandlet ved 800 °C i $\text{O}_2$ og redusert i $\text{H}_2$ , STO	8346,65	2,5

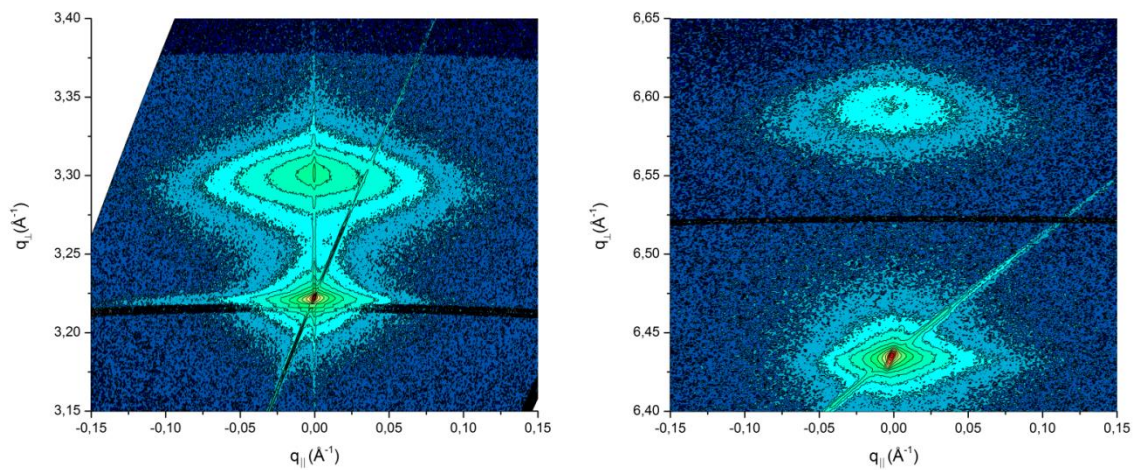
Tilsvarende målinger ble forsøkt gjennomført for filmer med tykkelse på 4 nm, men på grunn av for lite signal og begrenset tid til å gjøre opptak, var det ikke mulig å få tilstrekkelig gode resultater.

## 4.6 RSM-målinger av $\text{LaNiO}_3$ og redusert perovskittfase på STO-substrat

Det ble gjort RSM analyse av tre filmer i La-Ni-O systemet lagt på STO (JH1063), med en sammensetning av lantan og nikkel som var 1:1. En av disse filmene var ubehandlet etter ALD-prosessen, en film var varmebehandlet til 800 °C og en varmet først til 800 °C i 5 min og deretter til 350 °C i reduserende  $\text{H}_2$  atmosfære i 48 timer. Det ble kartlagt i områdene rundt (0 0 2), (0 0 4), (0 1 3) og (1 1 3)-refleksene til STO.

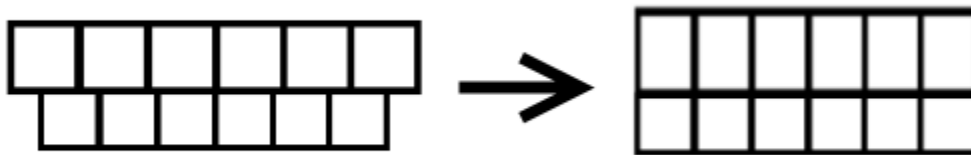
### 4.6.1 Tynn film varmebehandlet på 800 °C i $\text{O}_2$ -atmosfære

Resultatet av kartleggingen rundt (2 0 0)- og (4 0 0)-refleksene på den varmebehandlede prøven er vist i Figur 27. Vi kan her se at posisjonen til filmrefleksene har beveget seg lenger bort fra substratrefleksene enn det en kan forvente fra celleparameterne som er oppgitt for bulk materiale.



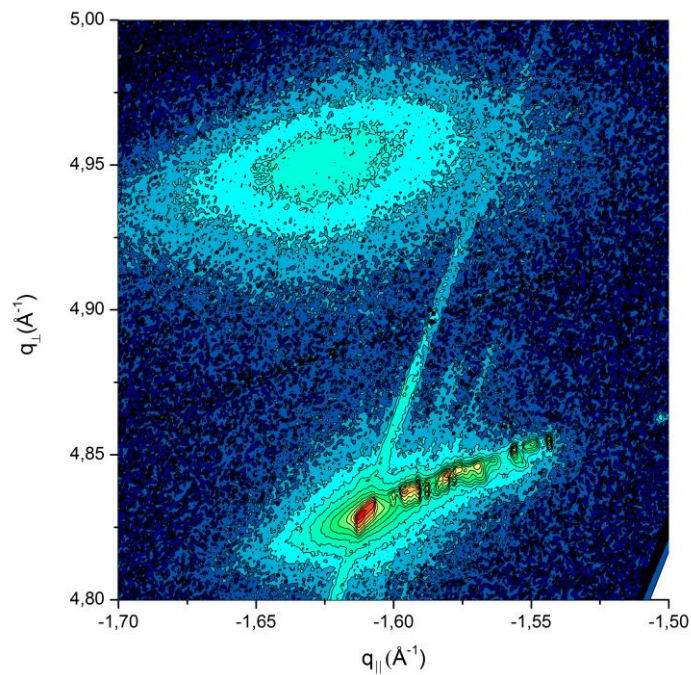
**Figur 27: RSM av (0 0 2)-refleksjonen (til høyre) og (0 0 4)-refleksjonen (til venstre) til varmebehandlet  $\text{LaNiO}_3$  grodd på STO-substrat.**

Dette er en effekt som oppstår på grunn av at strukturen til substratet utøver en belastning på filmstrukturen som gjør at filmens struktur tilpasser seg i  $q_{\parallel}$ -retningen. Denne tilpasningen vil også synes i  $q_{\perp}$ -retning, da strukturen vil utvide seg i denne retningen når den trekkes sammen parallelt med planet, se Figur 28.



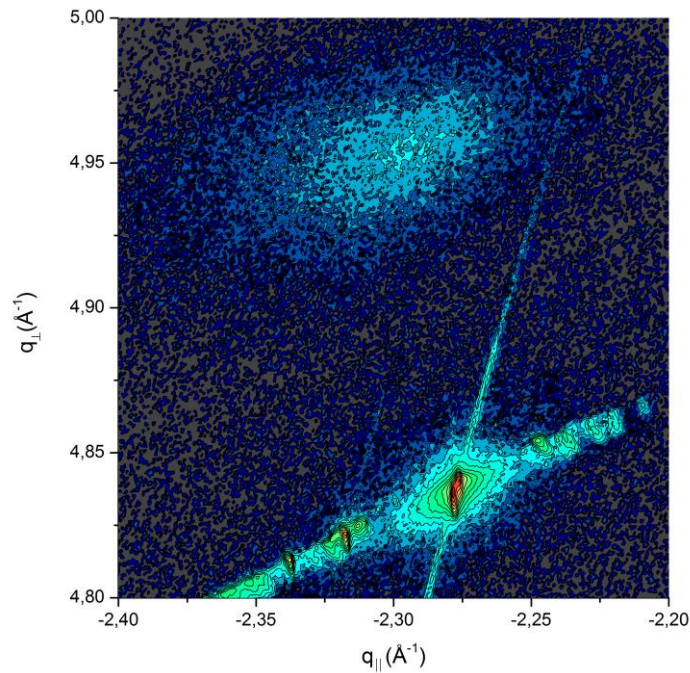
**Figur 28: Illustrasjon av hvordan en struktur tilpasser seg strukturen til substratet.**

Resultatet av kartleggingen av (0 1 3)-refleksjonen til den samme prøven er presentert i Figur 29.



**Figur 29: RSM av 0 1 3-refleksen til varmebehandlet  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO-substrat.**

RSM av (1 1 3)-refleksen til den varmebehandlede prøven er vist i Figur 30. På samme måte som for (0 1 3) refleksen viser denne figuren at det er noe belastning i strukturen til filmen parallelt med substratoverflaten som filmen har tilpasset seg til. Denne tilpasningen passer godt overens med hva vi ser i RSMet av 3 1 0-refleksen.



**Figur 30: : RSM av 1 1 3-refleksen til varmebehandlet LaNiO<sub>3</sub> grodd på STO-substrat.**

I Tabell 4 er posisjonene til refleksene fra film og substrat fra denne prøven, samt planavstandene og uoverensstemmelse mellom planavstandene til film og substrat i ortogonal og parallell retning gitt. Fra disse verdiene kan vi se at det er en forskjell i uoverensstemmelsen mellom planavstandene i parallell retning. Denne forskjellen er imidlertid så liten at når vi regner om til uoverensstemmelse langs aksene i enhetscellen, ved å gange d verdiene i [0 1 1] retning med  $\sqrt{2}$ , er forskjellen på omtrent 0,2 pm, noe som er en svært liten forskjell, og trolig ikke signifikant.

**Tabell 4: Koordinater for refleksene i det resiproke rom, planavstand og uoverenstemmelse mellom planavstandene til film og substrat for LaNiO<sub>3</sub>-film som er varmebehandlet på 800 °C.**

		$q_{\perp}$	$q_{\parallel}$	$d$ (Å)	$\Delta d/d_{\perp}$	$\Delta d/d_{\parallel}$
2 0 0	Substrat	3,222	0	1,950	-	-
	Film	3,301	0	1,903	-0,0241	-
3 1 0	Substrat	4,830	-1,611	1,234	-	-
	Film	4,945	-1,630	1,206	-0,0233	-0,0117
3 1 1	Substrat	4,835	-2,278	1,176	-	-
	Film	4,956	-2,295	1,150	-0,0244	0,0074
4 0 0	Substrat	6,435	0	0,976	-	-
	Film	6,594	0	0,953	0,0236	-

Celleparameterne beregnet fra posisjonen til  $q_{\perp}$ -koordinatene til (0 0 2)-, (0 0 4)-, (0 1 3)- og (1 1 3)-refleksene fra filmen gir henholdsvis  $c_{002} = 3,806$  Å,  $c_{004} = 3,812$  Å,  $c_{031} = 3,812$  Å og  $c_{113} = 3,803$  Å som gir et gjennomsnittlig verdi på  $c = 3,808$  Å, med et standardavvik  $\sigma_c = 0,0045$  Å. Dette er mindre enn tidligere rapportert for bulk, som er  $a = b = c = 3,851$  Å [34]. Årsaken til denne reduksjonen av enhetscellen i  $c$ -retning, kommer etter alt å dømme av belastning av filmen i  $ab$ -planet som følge av uoverensstemmelse mellom celleparameterne til film og substrat.

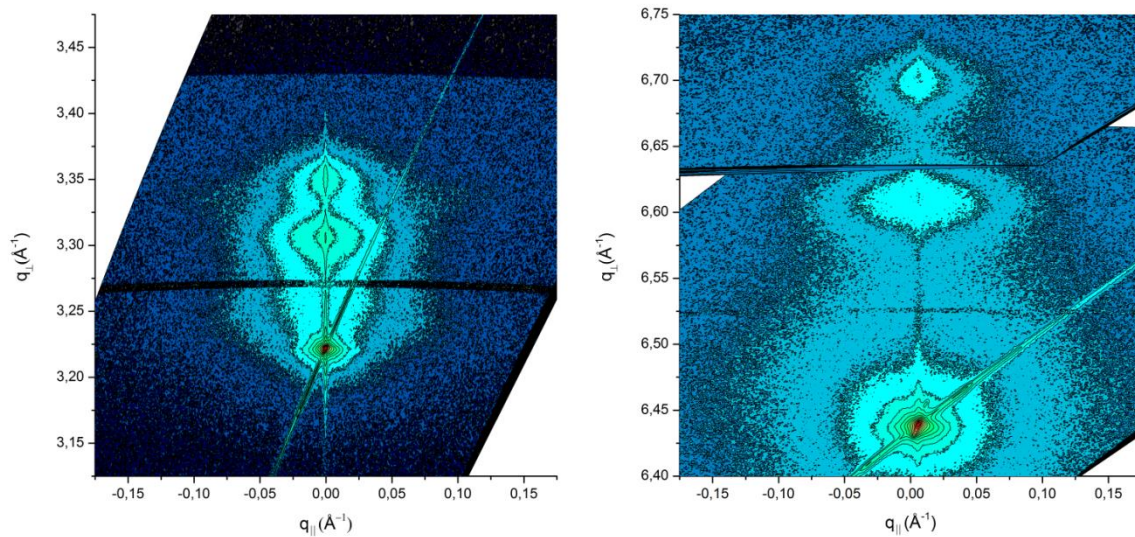
Ved å beregne celleparameteren  $b$  fra  $q_{\parallel}$ -posisjonen til filmrefleksene til (0 1 3) og (1 1 3) og anta at filmen har celleparametere  $a = b$  får vi at gjennomsnittsverdien fra de to refleksene er  $a = b = 3,863$  Å. Dette er noe større enn rapportert (3,851 Å [34]), og dette bygger opp under resultatet fra utregningen av  $c$  fra  $q_{\perp}$ -koordinatene.

#### 4.6.2 Tynn film varmebehandlet på 800 °C i O<sub>2</sub>-atmosfære og redusert med H<sub>2</sub>.

Filmen som ble redusert med H<sub>2</sub> viser i RSM kartleggingen en splitting av toppen i nærheten av (0 0 2)-reflekse til STO. Denne splittingen kan også sees på (4 0 0)/(0 0 4)-refleksene i det rapporterte diffraktogrammet til La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i omtrentlig samme 2 $\theta$  område.



Dette kan også sees på filmtoppene rundt (4 0 0)-reflekseksen til STO, se Figur 31. Denne splittingen kommer av at enhetscellen til denne strukturen ikke lenger er kubisk, men monoklin, og cella har krympet i den ene retningen.  $a = 78,329 \text{ \AA}$ ,  $b = 77,971 \text{ \AA}$ ,  $c = 74,739 \text{ \AA}$ . Det at begge disse toppene er synlig i diffraktogrammet kan komme av at måten strukturen reorganiserer seg når oksygen forlater strukturen på under redusering ikke er diktert av substratet, slik at vi nå ser både reflekser fra korn hvor enhetscellene ligger med den korte c-aksen normalt på substratet, og korn hvor enhetscellene ligger på «høykant» med a- eller b-aksen normalt på substratet.

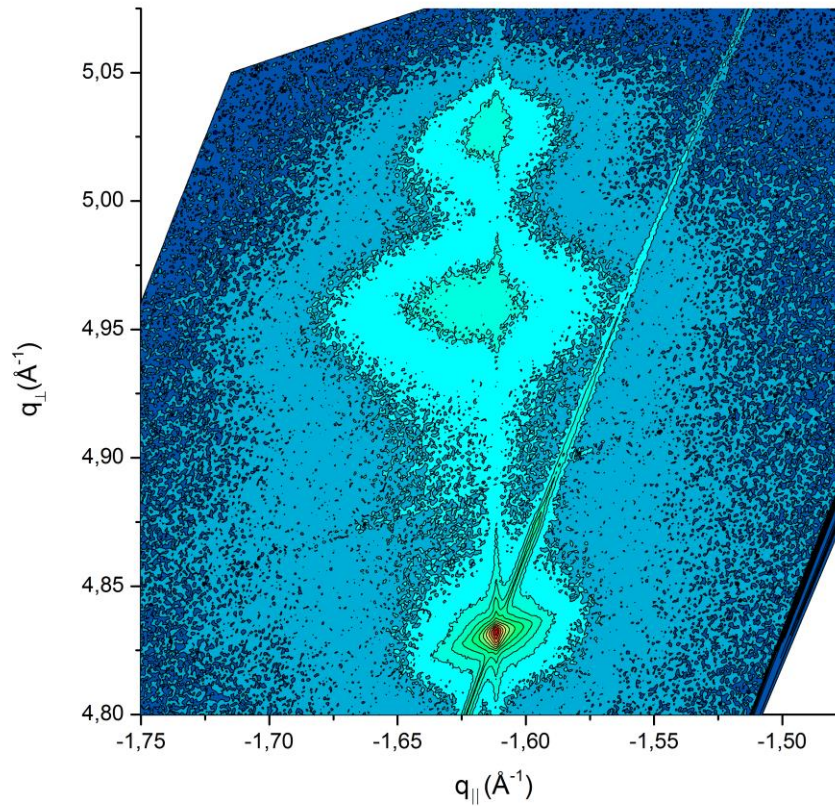


**Figur 31 RSM av (0 0 4) / (0 4 0) / (4 0 0)-reflekseksen (til venstre) og (8 0 0) / (0 8 0) / (0 0 8)-reflekseksen (til høyre) til varmebehandlet og redusert lantan nikkeloksid med 1:1 sammensetning grodd på STO-substrat. Substratrefleksene er henholdsvis (0 0 2)- og (0 0 4)-reflekseksen til STO.**

Ved (0 1 3)-reflekseksen til STO-substratet ser vi en tilsvarende splitting av filmtoppene. Det kan her bemerkes at begge disse toppene ligger rett over substratreflekseksen, uten avvik i parallell retning for maksimum til toppene. Dette kan tolkes som at enhetscellen til filmen i [0 1 0]-retningen er like stor som enhetscellen til substratet. Ettersom enhetscellen til filmen ikke er kubisk i utgangspunktet, betyr det at de enhetscellene som står på «høykant», med a- eller b-aksen normalt på overflaten, er mye mer belastet i retningen parallelt til substratet enn de enhetscellene som «ligger» med c-aksen normalt på

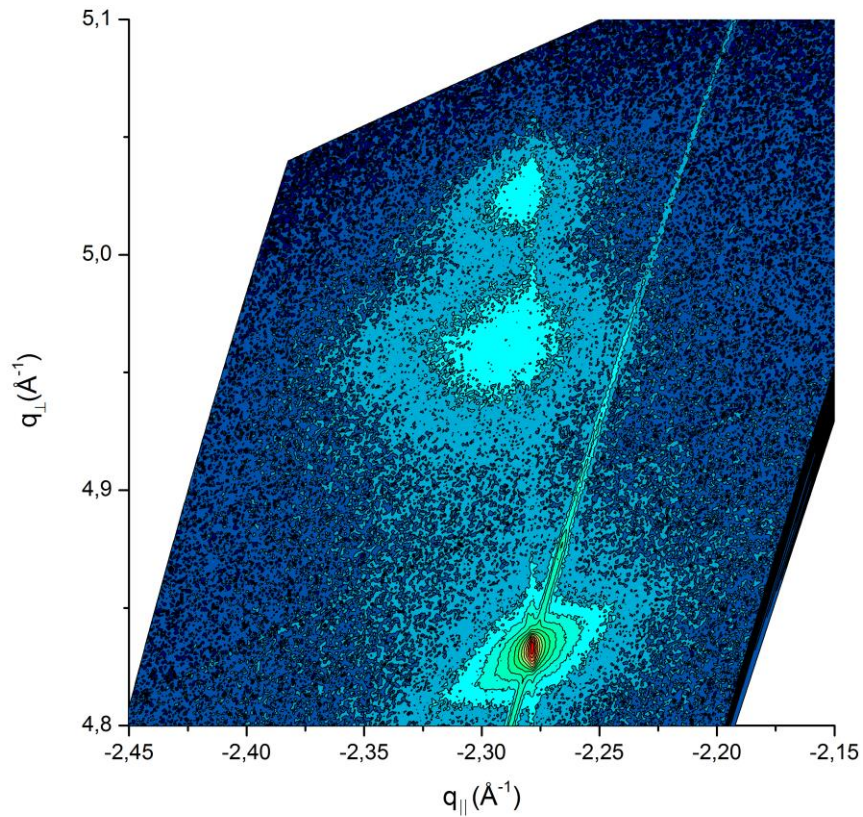


overflaten. Fra pulverdiffraktogrammet til  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  kan vi se at (6 2 0) og (2 6 0)-refleksene ligger på  $2\theta = 77,14^\circ$  og  $77,32^\circ$ , hvilket er akkurat der (3 1 0) toppen til STO ligger. Isteden finner vi denne toppen på et godt stykke over substrattoppen i  $q_\perp$ , med en  $2\theta = 79,32^\circ$ , hvilket kan forklares med at strukturen er blitt tilpasset til substratet i parallell retning og dermed har enhetscellen krympet i ortogonal retning. Den ytterste toppen, som antas å være (0 2 6) / (2 0 6)-refleksen til filmen, i forhold til substratrefleksen, er ikke blitt forskjøvet like mye i  $2\theta$ , fra  $2\theta = 81,41^\circ$  til  $2\theta = 80,60^\circ$ . Dette tilsier at for enhetscellene som er orientert i denne retningen er det noe sammentrykking av enhetscellen parallelt til substratet. Celleparameteren i [100]-retning for bulk  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  er oppgitt til å være  $a = 7,83 \text{ \AA}$  [33], hvilket gir  $a/2 = 3,91 \text{ \AA}$ . Dette er marginalt større enn verdien for STO som er  $a = 3,90 \text{ \AA}$ .



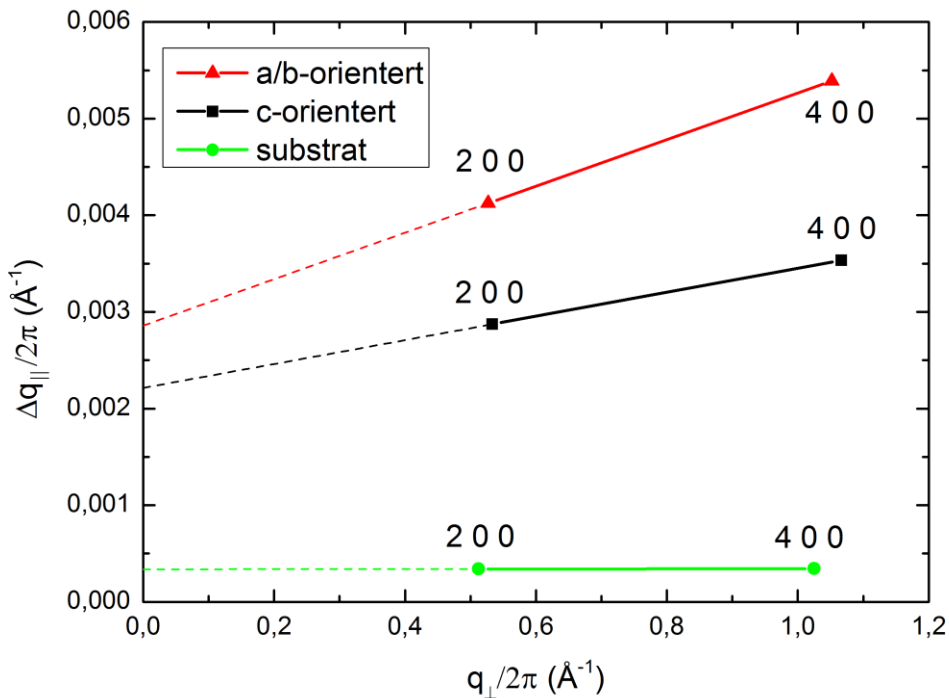
**Figur 32: RSM av (0 1 3)-refleksen til STO substratet, filmtoppene antas å være overlappende 6 2 0- og 2 6 0-reflekser samt 0 2 6-refleksen.**

I Figur 33 er RSM av (3 1 1)-refleksen til STO-substratet og (6 2 2) og (2 2 6)-refleksen til filmen gitt. Også disse filmrefleksene ligger med maksimum rett over substrattoppen. Dette er forventet, ettersom det ikke er noen grunn til at det skulle være forskjell på måten filmen er påvirket av substratet i de forskjellige retningene parallelt med overflaten. Det er et ørlite avvik i planavstanden til den ene filmtoppen som er nærmest substratrefleksene og planavstanden til substratet i parallell retning. Det er vanskelig å avgjøre om dette er en reell forskjell eller om det kommer av at tellestatistikken ikke er spesielt god for disse filmtoppene pga. lite signal fra filmen.



**Figur 33: RSM av (1 1 3)-refleksen til STO. Filmtoppene antas å være overlappende 6 2 2 og 2 6 2, samt 2 2 6-refleksen.**

Halvverdibreddene ble målt for de forskjellige refleksene og plottet mot  $q_{\perp}$  for filmrefleksene ved (0 0 2)- og (0 0 4)-refleksen til substratet, se Figur 34. Det blir gjort en antagelse om at forbreddningen av toppene som følge av tilt av krystallitter og belastning går mot 0 når  $\mathbf{q}$  går mot 0. Det kan da gjøres en lineær tilnærming til forbreddningen for de forskjellige refleksene, og se hvor denne krysser y-aksen for å finne forbreddningen som kommer fra krystallittstørrelse. Etter som denne tilpasningen kun er gjort med to datapunkter, er usikkerheten relativt høy på denne utregningen.



**Figur 34:** plot av halvverdbreder mot  $q_{\perp}/2\pi$  for 2 0 0- og 4 0 0-refleksene til den reduserte filmen fra JH1063-syntesen.

Det er rimelig å anta at forbreddningen til substrattoppene når  $q \approx 0$  ikke kommer av krystalittstørrelsen, men er instrumentets iboende forbreddning. Denne forbreddningen blir derfor trukket fra forbreddningen til filmtoppene. Grafen krysser y-aksen på  $\Delta q_{\parallel}/2\pi = 0,00221$  for kornene som er orientert med c-aksen ut av overflateplanet. For krystalittene som har  $a/b$ -aksen orientert ut av overflateplanet krysser grafen y-aksen på  $\Delta q_{\parallel}/2\pi = 0,00286$ . Det er vanskelig å si noe nøyaktig om krystalittstørrelsen ut ifra disse dataene, men, størrelsesforbreddningen er større for de  $a/b$ -orienterte kornene, noe som tilsier at disse kornene er mindre enn de  $c$ -orienterte.

I Tabell 5 er posisjoner i det resiproke rom, planavstand, og uoverensstemmelse mellom filmens krystallogitter og substratgitteret ført opp for den reduserte filmen. Vi kan her se at den reduserte filmen, i større grad enn den filmen som kun var varmebehandlet, har tilpasset strukturen sin til substratet.

**Tabell 5: Koordinater for refleksene i det resiproke rom, planavstand og uoverenstemmelse mellom planavstandene til film og substrat for LaNiO<sub>3</sub>-film som er varmebehandlet på 800 °C og redusert i H<sub>2</sub> på 450°C i 48 timer.**

substratrefleks		$q_{\perp}$	$q_{\parallel}$	$d$	$\Delta d/d_{\perp}$	$\Delta d/d_{\parallel}$
2 0 0	Substrat	3,222	0	1,950	-	-
	Film a/b	3,306	0	1,901	-0,0254	-
	Film c	3,351	0	1,875	-0,0385	-
3 1 0	Substrat	4,832	-1,611	1,234	-	-
	Film a/b	4,961	-1,611	1,205	-0,0260	0,000
	Film c	5,027	-1,611	1,190	-0,0388	0,000
3 1 1	Substrat	4,833	-2,278	1,176	-	-
	Film a/b	4,973	-2,279	1,149	-0,0282	$4,39 \cdot 10^{-4}$
	Film c	5,025	-2,278	1,139	-0,0382	0,000
4 0 0	Substrat	6,439	0	0,976	-	-
	Film a/b	6,611	0	0,950	-0,0266	-
	Film c	6,701	0	0,938	-0,0389	-

Celleparameterne til denne filmen, regnet ut fra posisjonene til disse refleksene blir for de  $c$ -orienterte kornene i filmen  $c = 7,501 \text{ \AA}$  med et standardavvik på  $\sigma_c = 0,0013 \text{ \AA}$  og når det antas at  $a = b$ ,  $a = b = 7,801 \text{ \AA}$  med et standardavvik  $\sigma_{ab} = 0,00078 \text{ \AA}$ . Dette gir et cellevolum på  $V_c = 456,48 \text{ \AA}^3$

For de  $a/b$ -orienterte filmen blir celleparameterne parallelt med overflaten lik parameterne for den  $c$ -orienterte filmen,  $b/a = c = 7,801 \text{ \AA}$ . Celleparameteren i  $c$ -retning blir  $a/b = 7,596 \text{ \AA}$  med et standardavvik på  $\sigma_{ab} = 0,0105 \text{ \AA}$ . Dette gir et cellevolum på  $V_{ab} = 462,26 \text{ \AA}^3$ .

## 4.7 Ledningsevнемålinger med 4-punktsprobe

Det ble gjort målinger av ledningsevne på filmene som var lagt på STO-substrater ved hjelp av 4-punktsprobe. Det ble også ut fra filmtykkelsen og den målte motstanden regnet ut resistiviteten til filmen. Resultatene fra disse målingene, er gitt i Tabell 6. Dersom man sammenligner de filmene som har fått samme behandling etter deponering, ser man at effekten av tykkelsen ikke er den samme på de forskjellige filmene. Den ubehandlede filmen har høyest motstand, med en resistivitet på 4,46 mΩ /cm for filmen på 50 nm og 184,9 Ω/cm for filmen på 4 nm. Det er grunn til å tro at resultatet fra målingen på 4 nm filmen er spesielt usikre da man kan få kunstig høy resistivitet fra målingene dersom motstanden er for høy. For den varmebehandlede filmen er resistiviteten til den 50 nm tykke filmen målt til 0,15 mΩ/cm, mens resistiviteten til filmen med 4 nm tykkelse ble målt til 0,85 mΩ/cm. På filmen som har blitt redusert med H<sub>2</sub> er endringen i motstand motsatt av det vi ser på den fullt oksiderte filmen. 50 nm film gir en resistivitet på 1,99 mΩ/cm, mens filmen på 4 nm har en resistivitet på 0,33 mΩ/cm.

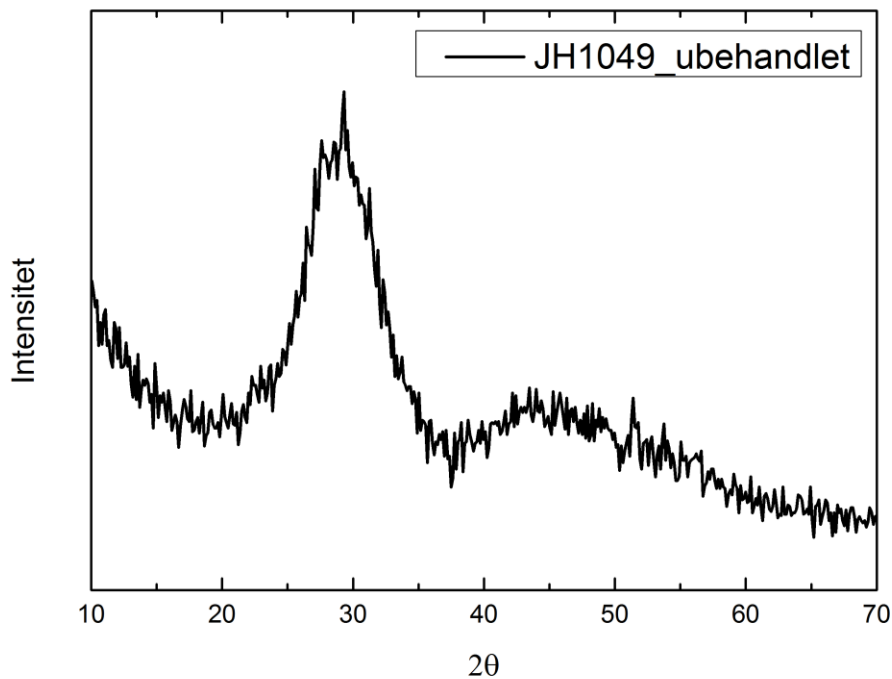
**Tabell 6: Motstand målt med 4-punktsprobe på La-Ni-O tynnfilmer lagt på STO-substrat.**

Tykkelse		Målt motstand (Ω)	Resistivitet (mΩ cm )
50 nm	Ubehandlet	208,49	4,46
	Varmebehandlet 800 °C med O <sub>2</sub>	6,88	0,15
	Redusert med H <sub>2</sub>	89,56	1,99
4 nm	Ubehandlet	1,01*10 <sup>8</sup>	184,9*10 <sup>3</sup>
	Varmebehandlet 800 °C med O <sub>2</sub>	470,9	0,85
	Redusert med H <sub>2</sub>	183,7	0,33

#### 4.8 Varmerbehandling av tynn film med 3:2 lantan:nikkel-sammensetning.

Filmprøver med 3:2 lantan:nikkel-sammensetning på Si-substrat ble varmebehandlet på 650, 700, 800, 900 og 1000 °C og karakterisert med GIXRD for å undersøke ved hvilke temperaturer filmen krystalliserte. Dessverre ble noen av prøvene mistet i bakken og blandet sammen under analysen, hvilket gjør det vanskelig å skille resultatene fra varmebehandling på 700, 800 og 900 °C.

Resultatet fra en ubehandlet prøve, Figur 35, viser at filmen er svært lite krystallin ved deponering. Det er to svært brede topper i diffraktogrammet, på  $2\theta = 29$  og 44 grader, som muligens kan tolkes som nærorden i filmen.

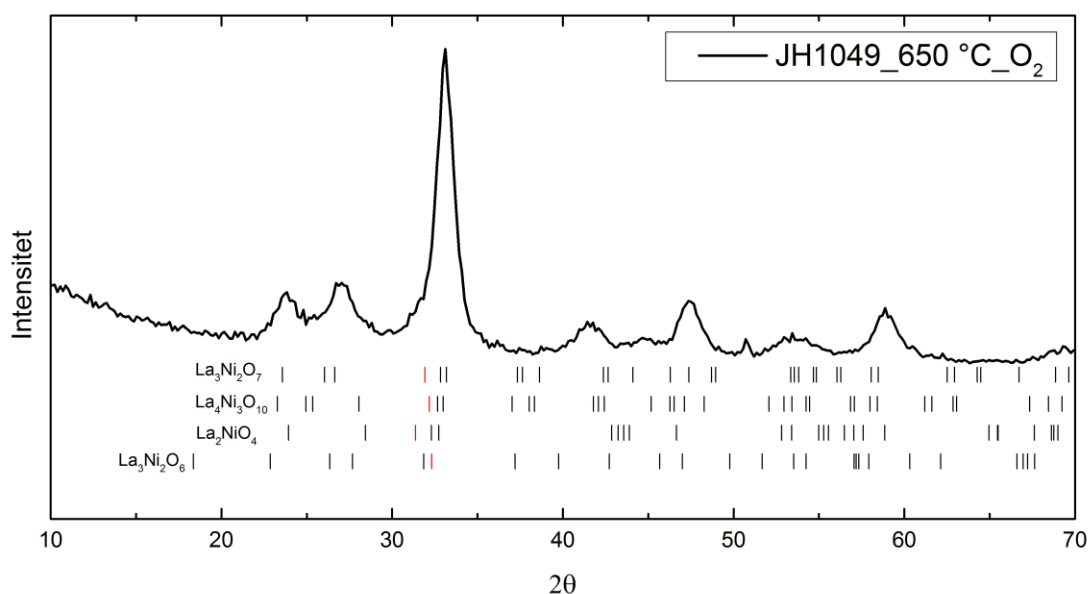


Figur 35: GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni på Si-substrat, som ikke har fått noen videre behandling etter ALD-syntese. Filmen er amorf.

Ved varmebehandling på 650 °C krystalliserer filmen, men på grunn av stor forbredning av toppene i diffraktogrammet, Figur 36, er det vanskelig å avgjøre eksakt topposisjon. Det er likevel mulig å utelukke noen forbindelser. Det er relativt sikkert at det ikke har skjedd en dekomponering av filmen til  $\text{La}_2\text{O}_3$  og  $\text{NiO}$ , da ingen av de store toppene fra diffraktogrammene til disse finnes her. Dette betyr sannsynligvis at filmen består av en eller flere La-Ni-O faser. Dette diffraktogrammet stemmer ikke overens med diffraktogrammet til perovskitten,  $\text{LaNiO}_3$ , hvilket øker muligheten for at det er blitt dannet en eller flere RP-lignende faser.

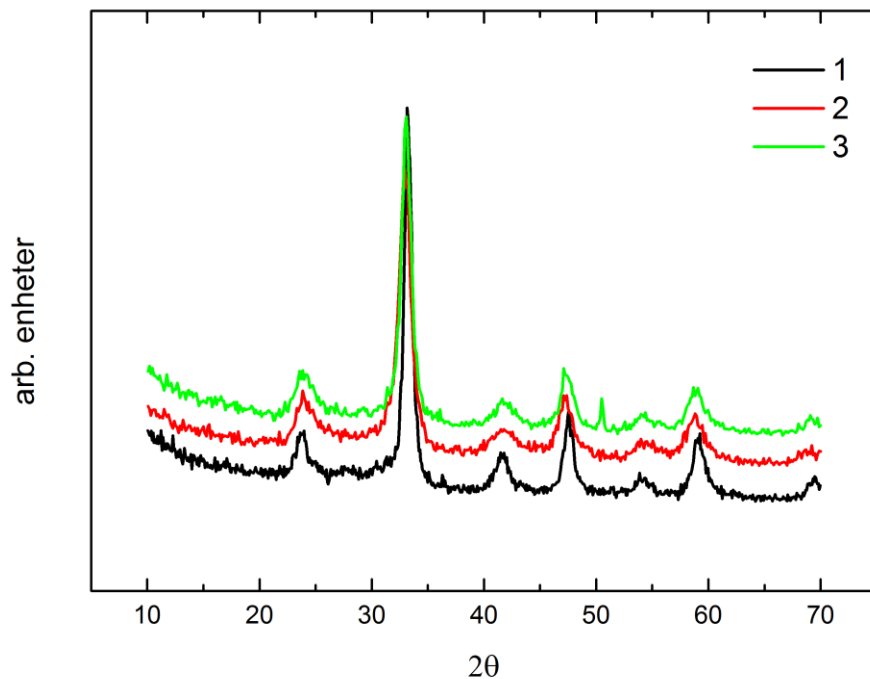
Det har vært vanskelig å finne faser som passer eksakt til dette diffraktogrammet, det passer ikke spesielt godt til RP2-fasen,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  [35], som var målet for oppvarmingen. Det ser heller ikke ut til å passe spesielt godt overens med RP1-fasen,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [36], eller RP3-fasen,  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [35]. Det er imidlertid mulig at oksygenfattige varianter av disse strukturene vil kunne være opphav til et diffraktogram som ligner dette. For eksempel har  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$  [37], en relativt stor topp på  $2\theta = 31,86^\circ$  og en stor topp på  $2\theta = 32,32^\circ$ , hvilket stemmer relativt bra overens med den store toppen vi ser i dette diffraktogrammet. Denne fasen kan ikke forklare resten av toppene i diffraktogrammet, og det er ikke usannsynlig at filmen består av flere faser.





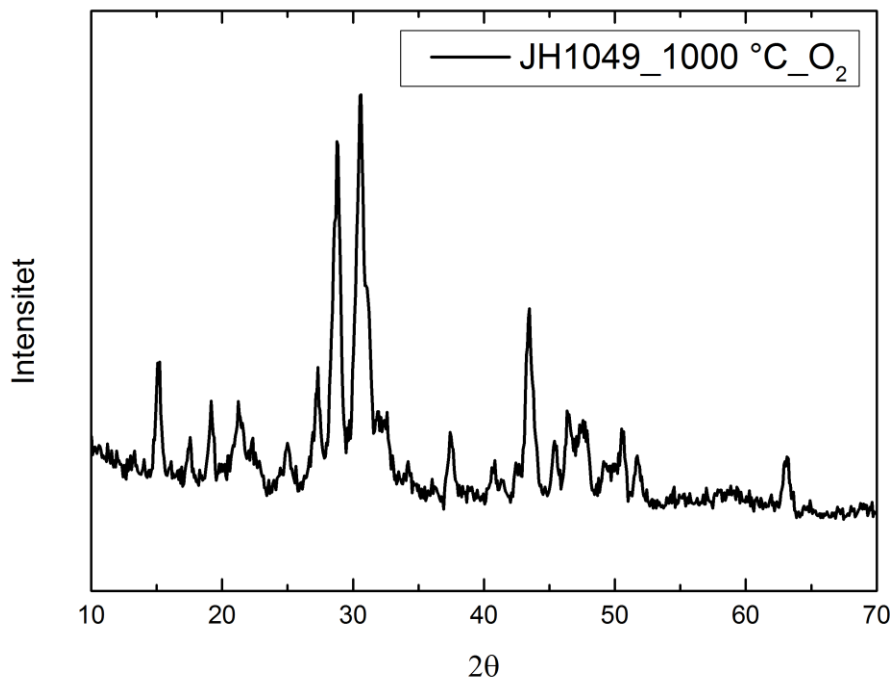
**Figur 36:** GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni på Si-substrat, som har blitt varmet i RTP på 650 °C i O<sub>2</sub>-atmosfære i 5 minutter. Markeringene i figuren viser refleksposisjoner til forskjellige La-Ni-O-faser. Fra øverst til nederst: La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [38], La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [13], La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [39], La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [37].

Refleksen ved 32° forsvinner ved oppvarming og er borte i diffraktogrammene til prøvene som er varmet på 700, 800 og 900 °C, Figur 37. På grunn av at prøvene ble blandet sammen er det ikke lett å si hvilken av disse som er data fra prøven varmet på de forskjellige temperaturene, men form og intensitet er relativt likt på alle. Vi kan i graf 1 i figuren se en topp på  $2\theta = 51^\circ$ , denne toppen kan også sees i Figur 36.



**Figur 37:** GIXRD av filmer med 3:2 sammensetning av La og Ni, varmebehandlet på 700, 800 og 900 °C. På grunn av sammenblanding av prøvene er det usikkert hvilket diffraktogram som kommer fra hvilken prøve, men toppen på  $2\theta = 27^\circ$  er ikke tilstede i noen av disse diffraktogrammene.

Oppvarming ved 1000 °C førte til dekomponering av filmen. Prøven, som var gråbrun i fargen før oppvarmingen, skiftet farge og ble blåaktig under oppvarmingen. Dette diffraktogrammet er vist i Figur 38 og viser topper som stammer fra  $\text{La}_2\text{O}_3$  og  $\text{NiO}$ . Flere av toppene i diffraktogrammet er vanskelige å koble til en bestemt fase, for eksempel er det vanskelig å finne noe som kan forklare den såpass kraftige toppen rundt  $2\theta = 15^\circ$ , men det er mulig den kan forklares med at det har oppstått en  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , eller andre La-Ni-O-faser.



**Figur 38:** GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni, varmebehandlet på 1000 °C. Denne filmen har helt tydelig dekomponert til bla. NiO og La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.9 Videre forsøk på deponering av tynne filmer.

Det ble forsøkt å deponere flere filmer med sammensetning tilsvarende RP-faser. Det ble gjort 40 ALD-forsøk for å syntetisere disse filmene, men det var ikke suksessfullt. Det hadde vært et opphold på tre og en halv måned mellom den siste prosessen for å lage perovskittfilm (JH1063, 14.6.2013) og disse nye forsøkene.

Filmene som ble lagt med samme parametere som tidligere ga 1:1 sammensetning av La og Ni ga nå tydelige gradienter i filmen som kunne sees med det blotte øye. I tillegg var filmene mye lysere i fargen enn de filmene som tidligere var lagt med samme pulseparametere, spesielt på den enden av substratet som hadde ligget lengst opp i gasstrømmen i reaksjonskammeret. Det var mistanke om at denne lysere fargen kom av at nikkelinholdet var mye lavere enn forventet. Ved XRF-analyse ble film med 7:2 forhold mellom lantan- og nikkelpulser målt til å inneholde 21 % Ni, hvilket er mye lavere enn

tidligere. Filmer som ble deponert med 1:1 og 1:2 forhold mellom lantan- og nikkelpulser ble målt til henholdsvis 73 og 83 % Ni, hvilket passer godt overens med hva som var deponert i den tidligere serien av filmer.

En rekke tiltak ble forsøkt for å få prosessen til å fungere igjen. Det ble forsøkt å både redusere og øke O<sub>3</sub>-pulsene, det ble forsøkt å øke temperaturen på Ni-forløperen for å forsikre om at den dampet tilstrekkelig i tillegg til at ventiler og tilbakesug ble grundig sjekket og testet. Prosessene til de binære oksidene til La og Ni, ble testet for å se om det var noe galt med forløperne, men disse prosessene så ut til å fungere fint. I tillegg ble reaktoren testet med aluminiumoksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fra TMA og H<sub>2</sub>O, ettersom denne prosessen er sensitiv for eksterne lekkasjer i reaktoren. Også denne prosessen så ut til å fungere fint.

## 5. Diskusjon

### 5.1 Kartlegging av sammenheng mellom pulseforhold og sammensetning av tynne filmer av La-Ni-O

Etter å ha deponert de binære oksidene ble det lagt en rekke filmer for å kartlegge sammenhengen mellom pulseforhold og sammensetning av prøvene. Ved å beregne forholdet mellom mengde lantan avsatt i en lantanpuls og mengde nikkel avsatt i en nikkelpuls,  $a$ , kan man beregne teoretisk sammensetning for en gitt pulserate. Dette gjøres ved å gange vekstraten til den binære prosessen med tettheten til det binære oksidet og dele på materialvekt pr. kation. Dette gir for lantanoksid og nikkeloksid med de prosessene som er brukt i denne oppgaven:

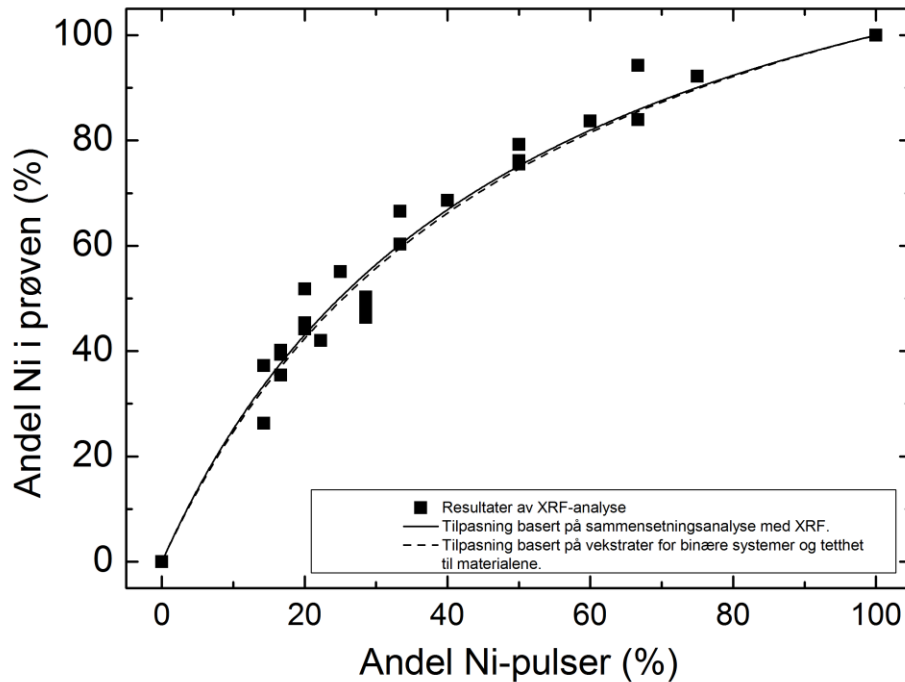
$$a_{teoretisk} = \frac{40pm * \frac{6,53 \text{ g cm}^{-3}}{162,9 \text{ g mol}^{-1}}}{52pm * \frac{6,80 \text{ g cm}^{-3}}{74,69 \text{ g mol}^{-1}}} = 0,34 \quad \text{Likning 11}$$

Hvor tetthetene er bulkverdiene til oksidene [40, 41]. Den forventede prosentandelen Ni for forskjellige andel Ni-pulser er da gitt av

$$y = \frac{100 \cdot x}{(x + (100 - x) \cdot a)} \quad \text{Likning 12}$$

Der  $y$  er prosentandel nikkel og  $x$  er prosentandel nikkelpulser. Ved å sammenligne det teoretiske forholdet mellom antall La avsatt i en La-puls og antall Ni avsatt i en Ni-puls med tilpasningen av Likning 11 til de målte verdiene fra XRF-analysen av systemet, kan man avgjøre om veksten under en av underprosessene er hemmet eller fremmet i forhold til den andre. I Figur 39 er denne modellen plottet sammen med tilpasningen som ble gjort av de målte dataene. Den tilpassede kurven har et forhold mellom mengde avsatte

atomer pr. puls  $a_{\text{tilpasset}} = 0,33$ , noe som er i alle praktiske betydninger det samme som den teoretiske verdien.

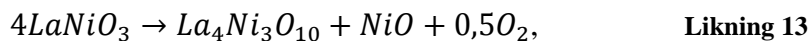


**Figur 39:** resultater av XRF-analyse av tynne filmer av La-Ni-O-systemet med to kurver på formen  $y = 100x/(x+(100-x)*a)$ , der  $a$  er forholdet mellom avsatt mengde La pr. La-puls og Ni pr. Ni-puls. Den ene kurven er tilpasset XRF-analysen med  $a = 0,33$  (hel linje), den andre regnet ut fra vekstrate til de binære prosessene og tetthet til de binære oksidene med  $a = 0,34$  (stiplet linje).

Ved å beregne hva gjennomsnittlig vekstrate, basert på deponering av de binære oksidene, for hver undersyklus i en deponeringsprosess, kan en undersøke om veksten i det sammensatte systemet er hemmet. For filmene med 1:1 sammensetning av lantan og nikkel, med 7:2 pulserate er denne gjennomsnittsverdien 42,5 pm/syklus. Prosessen er imidlertid målt til å ha en vekstrate på 33pm/syklus, noe som er 22 % mindre enn den teoretiske verdien. Dette tilsier at veksten til den sammensatte prosessen er hemmet som følge av endrede overflatebetingelser. Denne endringen påvirker begge underprosessene i like stor grad, slik at den sammensetningen til prøven fortsatt stemmer godt overens med den teoretiske modellen.

## 5.2 Krystallisering av $\text{LaNiO}_3$ på Si-substrat

Røntgendiffraksjonsanalyse av film med 1:1 atomsammensetning av lantan og nikkel på Si-substrat viste at disse filmene var amorfe etter deponering. Ved oppvarming krystalliserte filmen ved 800 °C i  $\text{O}_2$ . Ved 650 °C var det ingen endring i diffraktogrammet. Fordi Ni(II) vanligvis er mer stabilt enn Ni(III), ble det antatt at det ville være enklere å få til en krystallisering i  $\text{O}_2$ -atmosfære enn i luft, noe som viste seg å være riktig, Figur 18. Ved 900 °C ser det ut til at filmen begynner å dekomponere, og det dukker opp antydninger til topper. Ettersom oppvarmingen av filmen var såpass kort som fem minutter er det ikke umulig at denne dekomponeringen ville fortsatt hvis oppvarmingen hadde vart lenger. Ved 1000 °C ser filmen ut til å være fullstendig dekomponert, og det kan identifiseres topper som stammer fra  $\text{La}_2\text{O}_3$  og NiO. I følge Zinkevich *et al.* [14], er likeveksttemperaturen for reaksjonen

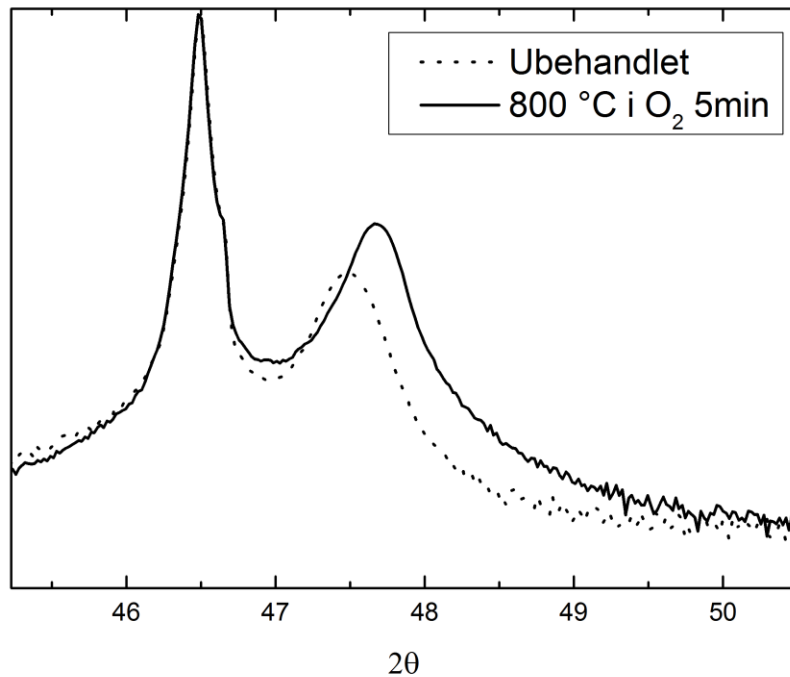


ved oksygentrykk på 1 bar for bulk, 1080 °C, noe som kan tyde på at den termiske stabiliteten til disse filmene er lavere enn for bulk materiale.

## 5.3 Deponering med ALD og varmebehandling av orienterte filmer på STO

Filmene som ble deponert på STO-substrat var, i motsetning til filmene deponert på Si-substrat krystalline som deponert. Deponeringstemperaturen på disse deponeringene var ikke endret, noe som indikerer at STO-overflaten fungerer som en mal for nukleering av  $\text{LaNiO}_3$  og fører til at strukturen kan krystallisere allerede ved 250 °C. Det ble likevel gjennomført en oppvarming på 800 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære for å undersøke om krystalliniteten ble bedre ved oppvarming. Denne temperaturen ble valgt på bakgrunn av resultatene som ble oppnådd ved oppvarming av film på Si-substrat. Etter oppvarmingen var prøven betydelig mer krystallinsk enn før behandlingen. Som en kan se i Figur 40,

har filmtoppen blitt betydelig mer intens og dessuten flyttet seg litt bort fra substrattoppen i forhold til før oppvarmingen.



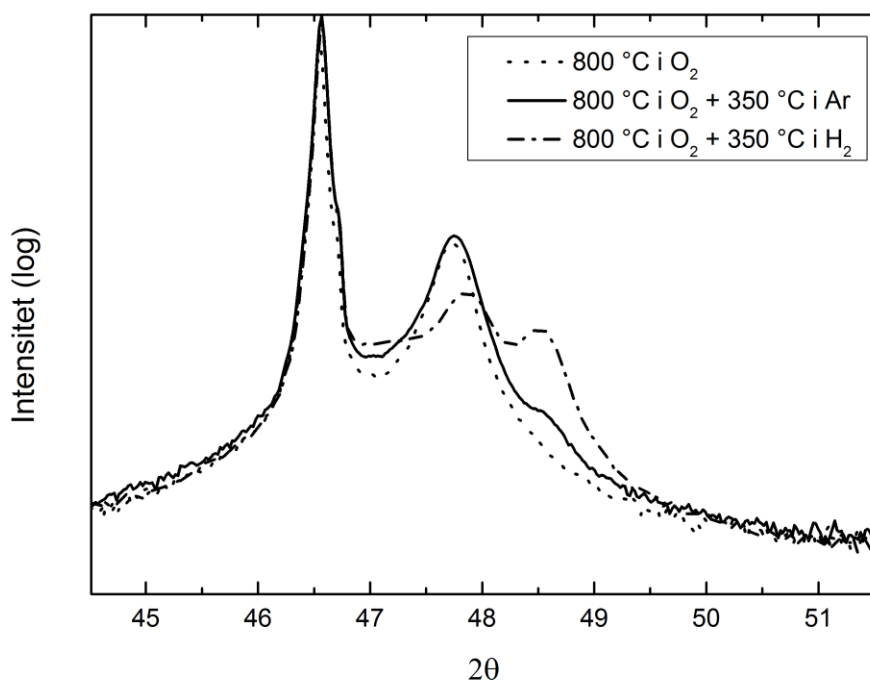
**Figur 40:** diffraktogram av (0 0 2)-refleksen til ubehandlet film (stiplet) og film varmebehandlet på 800 °C i  $O_2$ -atmosfære.

Utrekning av celleparameterne i  $c$ -retning før oppvarmingen gir  $c_{før} = 3,825 \text{ Å}$  noe som er 0,7 % mindre enn de rapporterte celleparameterne [34]. Etter oppvarmingen er celleparameteren i  $c$ -retning  $c_{etter} = 3,808 \text{ Å}$ , noe som er en reduksjon fra bulk på 1,1 %. I  $a$ - og  $b$ -retning har den varmebehandlede filmen celleparametere  $a = b = 3,863 \text{ Å}$  noe som er en økning på 0,3 prosent i denne retningen. Det at stresset i filmen øker under oppvarming er ikke vanlig. Vanligvis vil vi, dersom vi ser en endring i stress, se at filmen «slipper» substrat og relaxeres. Det er sannsynlig at denne økningen i stress kompenseres med en annen prosess som skjer samtidig, for eksempel at oksygeninnholdet i filmen økes. Dette har ikke skjedd i følge røntgenabsorpsjonsanalysen som ble utført, men resultatene fra denne er sannsynligvis ganske usikre.



## 5.4 Reduksjon av tynne filmer av $\text{LaNiO}_3$ på STO-substrat til $\text{LaNiO}_{3-x}$

Det ble forsøkt å redusere prøver av  $\text{LaNiO}_3$  til  $\text{LaNiO}_{3-x}$  gjennom varmebehandling i Ar og i  $\text{H}_2$  atmosfære. Ved varmebehandling av en prøve til  $350^\circ\text{C}$  i inert Ar-atmosfære i 72 timer dukket det opp en skulder på (2 0 0)-filmtoppen i diffraktogrammet. Dette kan tolkes som en begynnende reduksjon. Dersom man sammenligner med diffraktogrammet til prøven redusert i  $\text{H}_2$ -atmosfære, ser dette svært ut som en mindre variant av den samme toppen som dukker opp i dette diffraktogrammet, Figur 41. Det er derfor kanskje rimelig å anta at det her har skjedd en liten reduksjon.



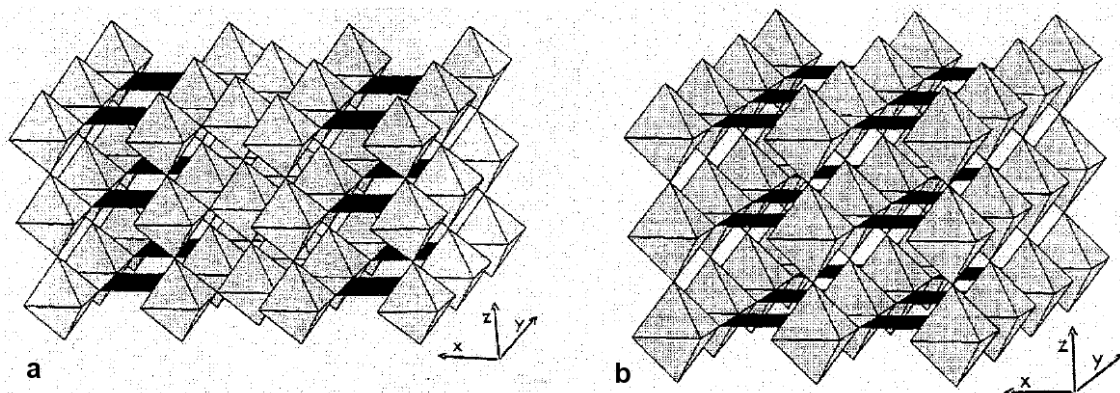
**Figur 41:** Diffraktogram av (0 0 2)-refleksen til film varmebehandlet i  $\text{O}_2$ -atmosfære og film varmet i reduserende  $\text{H}_2$ -atmosfære og inert Ar-atmosfære.

Filmen som ble varmebehandlet i  $\text{H}_2$ -atmosfære ble i følge analysen av røntgenabsorpsjonsdataene redusert slik at nikkel i prøven hadde et oksidasjonstall på 2,5. Dette betyr at sammensetningen på denne prøven er  $\text{LaNiO}_{3-x}$  der  $x = 0,25$ . Diffraktogrammet fra denne prøven viser en splitting av filmtoppene i  $\theta/2\theta$ -

diffraktogrammet, som også kan sees i RSM fra denne prøven, Figur 31. Dette stemmer overens med det rapporterte diffraktogrammet til  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  [33], selv om det er en ganske stor forskyvning av  $(4\ 0\ 0)/(0\ 4\ 0)$ -refleksene vekk fra substratrefleksene. Denne forskyvningen kan forklares med at filmen har gitt etter for belastningen fra, og tilpasset celleparameterne. RSM av de asymmetriske refleksene  $(3\ 1\ 0)$  og  $(3\ 1\ 1)$  støtter opp under denne teorien.

Fra RSM rundt  $(0\ 1\ 3)$ - og  $(1\ 1\ 3)$ -refleksene til substratet på den varmebehandlede (Figur 29, Figur 30) og den reduserte prøven (Figur 32, Figur 33), kan man se at den reduserte filmen har celleparametere som matcher celleparametene til substratet svært godt. Dette innebærer at det er et veldig stort stress i de  $a/b$ -orienterte kornene i denne filmen. Celleparameteren til disse kornene i  $c$ -retning  $c = 7,801\ \text{\AA}$ , noe som tilsvarer en endring i forhold til bulk  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  ( $c = 7,4739$  [33]) på 4,4 %. Dersom vi sammenligner med bulk  $\text{LaNiO}_3$  gir det en endring på 1,1 %. I retningen ortogonalt til planet er celleparameteren  $a/b = 7,596\ \text{\AA}$ , noe som er en reduksjon på omtrent 2,5 %. De  $c$ -orienterte kornene, har i  $a$ - og  $b$ -retning henholdsvis en reduksjon på 0,4 % og en økning på 0,05 %. I  $c$ -retning er det her en økning på 0,4 %. Det er mulig at denne reduksjonen i stress i de  $c$ -orienterte kornene har vært med å bidra til at stress i de  $a/b$ -orienterte kornene har økt. En annen mulighet er at stresset fra substratet er styrende for hva slags fase som dannes.

I både resultatdelen og så langt i diskusjonen har det blitt lagt vekt på at refleksene i GIXRD-diffraktogrammene og i RSMene ligner på diffraktogrammet som er rapportert for  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  [33]. Det er imidlertid også flere ting som tyder på at dette ikke er en helt korrekt antagelse. Røntgenabsorpsjonsanalysen viser at oksidasjonstallet til Ni ikke er 2, slik det ville vært i denne strukturen, men 2,5. Gonzales-Calbet *et al.* [42] rapporterte en egen struktur for fasen  $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ , som tilsvarer  $\text{LaNiO}_{2,75}$ . Denne strukturen er en slags mellomting mellom strukturene til  $\text{LaNiO}_3$  og  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ , se Figur 42. Dette ville sannsynligvis passe godt til RSM-dataene som er observert fra denne prøven. Dessverre har det ikke blitt funnet at noen har rapportert et fullstendig diffraktogram for denne prøven.



Figur 42: Illustrasjon som demonstrerer strukturen til a)  $\text{LaNiO}_{2.75}/\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ , og b)  $\text{LaNiO}_{2.5}/\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ . Figuren er fra ref. [43]

## 5.5 Elektrisk ledningsevne i $\text{LaNiO}_{3-x}$

Ledningsevne målingene som ble gjort på filmer med 1:1 sammensetning av La og Ni, viste at filmene med en tykkelse på 50 nm, hadde en resistivitet på 4,46 m $\Omega$ cm som deponert. Når filmen ble varmebehandlet på 800 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære i fem minutter, sank denne til 0,15 m $\Omega$ cm, denne verdien passer godt overens med hva som er rapportert av Burriel *et al.*[19] for epitaksielle filmer av  $\text{LaNiO}_3$  på  $\text{NdGaO}_3$ -substrat. Det er tidligere rapportert at amorfe  $\text{LaNiO}_3$ -filmer har mye lavere ledningsevne enn krystalline filmer [44]. Det er derfor sannsynlig at forskjellen i resistivitet på disse to prøvene kan komme av at krystalliniteten til den varmebehandlede prøven er bedre enn for den ubehandlede. Røntgenabsorpsjonsanalysen viste at oksygeninnholdet i den varmebehandlede filmen og den ubehandlede var omtrent likt. Dette indikerer at krystalliniteten er viktigere enn oksidasjonstall for filmens evne til å lede strøm.

Prøven som var varmebehandlet ved 800 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære i fem minutter og deretter redusert i  $\text{H}_2$  ved 350 °C i 48 timer hadde en resistivitet på 1,99 m $\Omega$ cm, hvilket er en ganske signifikant økning fra filmen som bare var varmebehandlet. For  $\text{LaNiO}_{3-x}$  der  $x = 0,5$  er det imidlertid rapportert motstandsverdier for bulk ved romtemperatur som er veldig mye høyere,  $\rho \approx 200 \Omega\text{cm}$  [43]. Dette kan støtte opp om resultatene fra røntgenabsorpsjonsanalysen om at nikke i filmen ikke har oksidasjonstall 2, men heller

2,5. Selv om det antas at prøven har  $x = 0,25$ , og ikke  $x = 0,5$ , er dette resultatet fortsatt svært lavt i forhold til hva Sánchez *et al.* rapporterer for bulk  $\text{LaNiO}_{2,75}$  ( $\rho \approx 100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ )[43]. Det er mulig at en del av denne reduksjonen i resistiviteten kommer av tykkelsen på filmen, da det for tynne filmer vil være større overflateeffekter og effekter fra overgang mellom film og substrat.

For filmene på 4 nm ble ledningsevnen til den ubehandlede  $\text{LaNiO}_3$ -filmen målt til  $184,9 \text{ }\Omega\text{cm}$ , hvilket er svært mye større enn for 50 nm film. Dersom man tenker seg at denne filmen er veldig mye mindre krystallinsk enn filmen på 50 nm, kan denne forskjellen lett forklares, men dette virker ikke spesielt sannsynlig. Målinger gjort på prøver med svært høy motstand gir ofte kunstig høye resistivitetsresultater på grunn av begrensninger i måleutstyret. Det er imidlertid ikke usannsynlig at det er en reell forskjell i resistivitet på de to prøvene.

Filmen på 4 nm som har blitt varmebehandlet på  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære i 5 minutter har en resistivitet på  $0,85 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , hvilket er noe høyere enn resistiviteten til den tilsvarende prøven med en tykkelse på 50 nm. Prøven med 4 nm film som var blitt redusert i  $\text{H}_2$ -atmosfære hadde en resistivitet på  $0,33 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , dette er lavere enn den reduserte 50 nm filmen. Det å redusere tykkelsen på filmen har motsatt effekt på filmene som var redusert og de som bare var varmebehandlet i  $\text{O}_2$ . Dette kan muligens komme av at ledningsevnen i overflaten og i overgangen mellom film og substrat er mye bedre for den reduserte strukturen enn for den som ikke var redusert. En annen mulighet er at filmen har problemer med å krystallisere på samme måte som for tykkere filmer når den er så tynn, og at dette påvirker ledningsevnen til filmen.

## 5.6 Krystallisering av film med 3:2 sammensetning av lantan og nikkel

Det ble forsøkt å varmebehandle tynne filmer med 3:2 sammensetning av La og Ni på Si-substrat for å forsøke å krystallisere  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ . Dette ble gjort ved å varme prøvene til  $650, 700, 800, 900$  og  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære i 5 minutter. Disse temperaturene ble valgt på bakgrunn av erfaringen om at filmene med 1:1 sammensetning hadde begynt å

dekomponere ved 900 °C, slik at dersom det skulle være noen mulighet for å få faserene filmer, måtte temperaturen sannsynligvis holdes under dette.

Resultatene fra oppvarmingene, figur, viser at det dannes en eller flere faser ved 650 °C. Toppene i diffraktogrammet er imidlertid svært brede, med halvverdbredde opp mot 2 grader. Dette gjør det svært vanskelig å koble diffraktogrammet til noen spesifikk fase. Det ser heller ikke ut til at diffraktogrammene til noen av de forventede fasene passer spesielt godt til opptaket som ble gjort.

En grunn til at disse toppene er så brede og ikke passer veldig godt med noen av de rapporterte rene fasene, kan være at filmen ikke er fasen. Burriel *et al.*[19] har rapportert at for deres epitaksielle filmer oppnår de for sammensetninger andre enn 2:1 og 1:1 lantan og nikkel ikke rene ruddlesden-popper-faser. I stedet har prøvene en uordnet stabling av lag av  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , der gjennomsnittlig  $n$  tilsvarer prøvens sammensetning. En slik uorden vil kunne føre til svært stor forbredning av topper i diffraktogrammet, og at toppene ikke er plassert der en kunne forvente.

## 5.7 Problemer med å reprodusere ALD-prosessen

Store deler av tiden som er brukt på denne oppgaven, er brukt på å forsøke å reprodusere ALD prosessen slik at flere prøver med sammensetning tilsvarende RP-fasene kunne bli produsert og karakterisert. Dette viste seg svært vanskelig å få til. Tiltakene som ble gjort, som beskrevet i delkapittel 4.9, viste seg å ikke være tilstrekkelig for å løse problemet. Hva årsaken til disse problemene kan ha vært er fortsatt et mysterium, og det bør her gjøres ytterligere undersøkelser for å komme til bunns i saken. Problemene med prosessen så ut til å melde seg når andelen La-pulser ble større, noe som kanskje kan antyde at det har skjedd en reaksjon på den La-rike overflaten som for eksempel har dekomponert  $\text{O}_3$  slik at Ni-forløperen ikke har blitt tilstrekkelig redusert. Den eneste identifiserte forskjellen på betingelsene for prosessen fra tidspunktet da den tilsynelatende fungerte som den skulle og den ikke gjorde det lenger er årstiden og medfølgende endringer i temperatur og luftfuktighet. Det er en mulighet for at dette har

innvirkning på prosessen, selv om det ikke virker veldig sannsynlig, ettersom reaksjonen foregår i vakuum på 250 °C.

## 6. Konklusjon

I dette arbeidet har det blitt deponert tynne filmer av lantan nikkeloxyd med forskjellig sammensetning med ALD ved å endre pulseraten til forløpergassene. Filmene som ble deponert ble analysert med XRF, og resultatet av denne kartleggingen var en mal for pulseforhold for å oppnå forskjellige sammensetninger. De binære oksidene  $\text{La}_2\text{O}_3$  og  $\text{NiO}$  ble deponert med en vekstrate på henholdsvis 40 og 52 pm/syklus, mens deponering av film med 1:1 sammensetning av lantan og nikkell ble gjort med en vekstrate på 33 pm/syklus.

Det ble gjort forsøk på å krystallisere  $\text{LaNiO}_3$  og RP2-fasen  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  på Si-substrat. Perovskitten viste seg å krystallisere ved 800 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære, og dekomponering av filmen startet ved 900 °C. Film med 3:2 sammensetning av nikkell og lantan viste seg vanskelig å krystallisere i en ren fase, og det mistenkes at den store forbreddingen av refleksene i røntgendiffraktogrammet til disse prøvene kommer av uordnet stabling av  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ -lag.

Det har blitt deponert film av  $\text{LaNiO}_3$  på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat. Disse filmene var krystalline og orienterte ved deponering ved 250 °C, og krystalliniteten økte ved oppvarming til 800 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære. Denne økte krystalliniteten påvirket resistiviteten til filmen, som endret seg fra 4,46 m $\Omega$ ·cm til 0,15 m $\Omega$ ·cm. Det ser ut til at stresset i disse orienterte filmene øker under oppvarmingen, hvilket er motsatt retning av hva som er normale relaxeringsmekanismer ved oppvarming. Årsaken til dette er ikke kjent, men det er mulig at det kan komme av endringer i oksygeninnholdet i filmen under oppvarmingen. Dette er imidlertid ikke synlig i røntgenabsorpsjonsanalysene som er gjort.

Reduksjon av film på  $\text{SrTiO}_3$ -substrat av  $\text{LaNiO}_3$  til  $\text{LaNiO}_{2,75}$  ble gjennomført i  $\text{H}_2$  ved 350 °C i 48 timer. Denne filmen behold orienteringen til substratet, men reduksjonen av enhetscelleparametere skjedde tilsynelatende uten påvirkning av substratet. Dette førte til at det oppsto to sett med korn i filmen med forskjellig orientering og forskjellig stress fra substratet.





## 7. Videre arbeid

Dette arbeidet viser de første rapportene av orienterte  $\text{LaNiO}_{3-x}$  tynnfilmer deponert med ALD med kombinasjonen  $\text{La}(\text{thd})_3$  og  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  som forløpere. Denne tertiære ALD-prosessen har vist seg vanskelig å reproducere, det burde derfor jobbes videre med å få kontroll på dette systemet, og gjøre en fullstendig kartlegging, inkludert temperaturavhengighet.

Når det er oppnådd god kontroll på ALD-prosessen, vil forsøk på å produsere epitaksielle filmer av RP-fasene være et naturlig steg videre. Med ALD vil det kanskje være mulig å kontrollere den vanligvis uordnede stablingen av  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ -lag og dermed detaljert styre ledningsevnen til filmene. For dette arbeidet vil det være gunstig med strukturanalyse med transmisjonselektronmikroskop for å undersøke hvordan denne stablingen arter seg. Det kan også være gunstig å gjøre røntgenfotoelektronspektroskopi for å bedre forstå overflatekjemien, og vurdere oksidasjonstrinnet til Ni i filmene, da disse egenskapene kan ha stor innvirkning på ledningsevnen.



## 8. Kilder

- [1] E. Chalmin, F. Farges, C. Vignaud, J. Susini, M. Menu, G.E. Brown, Jr., AIP Conf. Proc. 882 (2007) 220-222.
- [2] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, P. Herrero, N. Prendes, Mater. Constr. (Madrid, Spain) 53 (2004) 57-71.
- [3] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 64 (1986) 189-193.
- [4] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Physical Review Letters 61 (1988) 2472-2475.
- [5] P.D.C. King, K.M. Shen, H.I. Wei, M. Uchida, Y.F. Nie, C. Adamo, S. Zhu, X. He, I. Bozovic, D.G. Schlom, Nat Nanotechnol (2014).
- [6] S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda, M. Miyake, Journal of the American Ceramic Society 93 (2010) 2329-2333.
- [7] A. Wold, B. Post, E. Banks, Journal of the American Chemical Society 79 (1957) 4911-4913.
- [8] Y. Nigara, P. Odier, A.M. Anthony, Sci. Ceram. 11 (1981) 551-557.
- [9] A. Manthiram, J.-H. Kim, Y.N. Kim, K.-T. Lee, J. Electroceram. 27 (2011) 93-107.
- [10] S.N. Ruddlesden, P. Popper, Acta Crystallographica 10 (1957) 538-539.
- [11] S.N. Ruddlesden, P. Popper, Acta Crystallographica 11 (1958) 54-55.
- [12] C. Brisi, M. Vallino, F. Abbattista, Journal of the Less Common Metals 79 (1981) 215-219.
- [13] R.A.M. Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly, C.N.R. Rao, Journal of Solid State Chemistry 63 (1986).
- [14] M. Zinkevich, N. Solak, H. Nitsche, M. Ahrens, F. Aldinger, Journal of Alloys and Compounds 438 (2007) 92-99.
- [15] D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2721-2727.
- [16] H.Y. Lee, T.B. Wu, J.F. Lee, Journal of Applied Physics 80 (1996) 2175-2180.

- [17] K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B. Brainard, D.C. Gautier, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 1233-1235.
- [18] P.A. Lane, M.J. Crosbie, P.J. Wright, P.P. Donohue, P.J. Hirst, C.L. Reeves, C.J. Anthony, J.C. Jones, M.A. Todd, D.J. Williams, *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003) 87-92.
- [19] M. Burriel, G. Garcia, M.D. Rossell, A. Figueras, G. Van Tendeloo, J. Santiso, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4056-4062.
- [20] M. Burriel, J. Santiso, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo, A. Figueras, G. Garcia, J. *Phys. Chem. C* 112 (2008) 10982-10987.
- [21] M. Kawai, S. Inoue, M. Mizumaki, N. Kawamura, N. Ichikawa, Y. Shimakawa, *Applied Physics Letters* 94 (2009) -.
- [22] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science* 174 (2001) 155-166.
- [23] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L. Niinistö, *Materials Science and Engineering: B* 54 (1998) 98-103.
- [24] E. Lindahl, M. Ottosson, J.-O. Carlsson, *Chem. Vap. Deposition* 15 (2009) 186-191.
- [25] H. Seim, H. Molsa, M. Nieminen, H. Fjellvag, L. Niinisto, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 449-454.
- [26] E. Kim, Y. Vaynzof, A. Sepe, S. Guldin, M. Scherer, P. Cunha, S.V. Roth, U. Steiner, *Advanced Functional Materials* 24 (2014) 863-872.
- [27] T. Aaltonen, V. Miikkulainen, K.B. Gandrud, A. Pettersen, O. Nilsen, H. Fjellvaag, *ECS Trans.* 41 (2011) 331-339.
- [28] D. Morel, Image # ESR063  
(ESRF) European Synchrotron Radiation Facility, vol 2014,  
[http://www.lightsources.org/image-gallery?keys=&field\\_facility\\_nid=28&field\\_image\\_categories\\_tid=All&page=2](http://www.lightsources.org/image-gallery?keys=&field_facility_nid=28&field_image_categories_tid=All&page=2), 2009.
- [29] Atenderholt, XASEdges, wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:XASEdges.svg>, 2009.
- [30] M. Blank, XASFig, in: XASFig.jpg (Ed.) wikipedia,  
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:XASFig.jpg>, 2010.

- [31] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science* (Washington, D. C.) 266 (1994) 1540-1542.
- [32] H. Sønsteby, E. Østreng, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *Deposition and X-ray Characterization of Epitaxial Thin Films of LaAlO<sub>3</sub>*, ALD 2012 & BALD 2012 (12th International Conference on Atomic Layer Deposition), Dresden, 2012.
- [33] T. Moriga, O. Usaka, T. Imamura, I. Nakabayashi, I. Matsubara, T. Kinouchi, S. Kikkawa, F. Kanamaru, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67 (1994) 687-693.
- [34] S. Rakshit, P.S. Gopalakrishnan, *Journal of Solid State Chemistry* 110 (1994) 28-31.
- [35] Z. Zhang, M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry* 117 (1995).
- [36] T. Kajitani, Y. Kitagaki, K. Hiraga, S. Hosoya, T. Fukuda, Y. Yamaguchi, S. Wada, S. Sugai, Y. Moril, a. et, *Physica C* (Amsterdam) 185-189 (1991) 579-580.
- [37] V.V. Poltavets, K.A. Lokshin, S. Dikmen, M. Croft, T. Egami, M. Greenblatt, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9050-9051.
- [38] Z. Zhang, M. Greenblatt, *Journal of Solid State Chemistry* 111 (1994).
- [39] D.E. Rice, D.J. Buttrey, *J. Solid State Chem.* 105 (1993) 197-210.
- [40] C.A. Barrett, E.B. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 533.
- [41] O. Greis, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 39-44.
- [42] J.M. Gonzalez-Calbet, M.J. Sayagues, M. Vallet-Regi, *Solid State Ionics* 32-33 (1989) 721-726.
- [43] R.D. Sanchez, M.T. Causa, A. Caneiro, A. Butera, M. Vallet-Regi, M.J. Sayagues, J. Gonzalez-Calbet, F. Garcia-Sanz, J. Rivas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54 (1996) 16574-16578.
- [44] M.K. Zayed, A. Solieman, M. Ebaid, *Acta Mater.* 61 (2013) 5674-5684.

## Figurliste

Figur 1: Typiske enhetsceller for Ruddlesden-Popper-faser med  $n = 1, 2$  og  $3$  samt perovskittstruktur, som har  $n = \infty$  [9]. 5

Figur 2: Fasediagram for La-Ni-O som funksjon av  $O_2$ -trykk, og sammensetning som rapportert av Bannikov *et al.* [15] 6

Figur 3: Høyoppløselig TEM bilde som viser uordnet stabling av  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  lag i en lantan nikkeloksidfase med sammensetning av lantan og nikkel 1,34:1.  $n$  for hvert enkelt lag er markert. Bildet er publisert av Burriel *et al.* [19]. 7

Figur 4: Vekstrate som funksjon av temperatur for deposisjon av  $La_2O_3$  med  $La(thd)_3$  og  $O_3$  som forløpere som rapportert av Nieminen *et al.* [22]. ALD-vinduet for prosessen er mellom  $200$  og  $275$  °C. 8

Figur 5: Vekstrate som funksjon av temperatur for La-Ni-O-prosessen med  $La(thd)_3$ ,  $Ni(thd)_2$  og  $O_3$  som forløpere som rapportert av Seim *et al.* [25]. ALD vinduet for denne prosessen kan sees mellom  $215$  og  $250$  °C. 9

Figur 6: Forløpet til en ALD-syklus med TMA og  $H_2O$ . a) Overflaten til substratet er OH-terminert. b) Det pulseres TMA, nitrogen som bæregass. c) TMA reagerer med overflaten, bæregassen driver bort  $CH_4$  som er resultat av reaksjonen. d) Overflaten til substratet er blitt mettet av forløper og vi har fått en  $CH_3$ -mettet overflate. Et opphold i pulsingen lar bæregassen fordrive rester av forløper og produkter fra reaksjonen. e) Det pulseres  $H_2O$ . f)  $H_2O$  reagerer med den  $CH_3$ -terminerte overflaten. Overflaten blir nå igjen OH-terminert, og  $CH_4$  forlater filmen som produkt. g) overflaten er nå OH-terminert. Et opphold i pulsingen lar bæregassen fordrive rester av forløper og produkter fra reaksjonen. h,i) Prosessen gjentas inntil ønsket tykkelse på filmen er nådd. 13

Figur 7: Vekstrate som funksjon av temperatur, med ALD, vinduet markert. 14

Figur 8: Synkrotronen ved ESRF i Grenoble, Frankrike [28]. 17

Figur 9: Konstruksjon av spredningsvektoren  $Q$  fra innkommende og spredt bølgevektor. 19

Figur 10: Oppsett for  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraksjonsforsøk, der innfallende vinkel  $\omega = \theta$ . 21

Figur 11: Oppsett for GIXRD. Den innfallende vinkelen bestemmes ut ifra tettheten til filmen, og holdes fast mens  $2\theta$  skannes. 22

Figur 12: Typisk XRR-opptak med tilpasningskurve. Områdene I opptaket som forteller om forskjellige aspekter ved filmen er markert. 23

Figur 13: Absorpsjonskantene til et grunstoff kommer av eksitasjon fra lavtliggende orbitaler og til det kontinuerlige spekteret. K-kanten er eksitasjon fra 1s orbitalen. [29]. 25

Figur 14: De forskjellige delene av et XAS-spektrum. [30]. 26

Figur 15: Oppsett for å hindre tilbakesug av luft i RTP, samt overvåke  $O_2$ -flow. Pilene markerer flow av  $O_2$ . 31

Figur 16: Forhold mellom andel Ni i filmer med forskjellig antall Ni-pulser i forhold til La pulser. Linjen viser en tilpasning av dataene med en funksjon av typen  $y = 100 * x / (x + 100 - x * a)$ , der  $a = 0,33$ . 37

Figur 17:  $\theta/2\theta$  Røntgendiffraktogrammer av tynne filmer med 1:1 sammensetning av Ni og La. En av filmene er ubehandlet etter deponering, de resterende filmene ble varmebehandlet i  $O_2$  på 650, 800, 900 og 1000 °C. I diffraktogrammet for filmen behandlet på 800 °C er toppene tilhørende  $LaNiO_3$  markert (\*). I diffraktogrammet tilhørende filmen varmet på 1000 °C er topper fra  $La_2O_3$  (♦) og  $NiO$  (●) markert. Toppen markert med + kan muligens tilhøre  $La_2O_3$  men er 0,4° forskjøvet. Tykkelsen på disse filmene anslås å være omtrent 66 nm, anslått på bakgrunn av XRR-analyse gjort på film med lik sammensetning. Den store toppen på 32,4° er en topp fra Si-substratet. 39

Figur 18:  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av tynne filmer med 1:1 sammensetning av Ni og La. Begge prøvene ble varmebehandlet ved 800 °C i luft (nederst) og i  $O_2$  (øverst) i fem

minutter. De korresponderende Millerindeksene til refleksene for  $\text{LaNiO}_3$  (\*romgruppe, eller pdf-kort\*) er markert. 40

Figur 19: GIXRD diffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La, varmet ved  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære i fem minutter. De korresponderende Millerindeksene til refleksene er markert. 41

Figur 20: XRR-opptak og tilpasningskurve til  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO substrat ved  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Innsett viser de to filmlagene som ble brukt i modellen for å tilpasse dataene. 42

Figur 21: XRR-opptak og tilpasningskurve til  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO substrat 43

Figur 22:  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av ubehandlet film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO. 44

Figur 23:  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO, varmebehandlet på  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære i 5 minutter. Innsett viser (2 0 0)-refleksen til den ubehandlede filmen sammen med den varmebehandlede. 45

Figur 24: (2 0 0)-refleksen til film med 1:1 sammensetning av lantan og nikkel, varmebehandlet i fem minutter på  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære, deretter varmet på  $350\text{ }^\circ\text{C}$  i Ar. Den stiplede linjen viser diffraktogrammet fra prøve varmet i  $\text{O}_2$  på  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , men før oppvarmingen i Ar. 46

Figur 25:  $\theta/2\theta$ -røntgendiffraktogram av film med 1:1 sammensetning av Ni og La på STO, varmebehandlet på  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{O}_2$ -atmosfære i 5 minutter og deretter redusert i  $\text{H}_2$  på  $450\text{ }^\circ\text{C}$  i 48 timer. 47

Figur 26: Røntgenabsorpsjonsspektrum målt på tynne filmer av  $\text{LaNiO}_{3-x}$  i tillegg til en NiO standard og  $\text{LaNiO}_3$  bulk prøve. Spekteret er målt rund Ni K-kanten. 48

Figur 27: RSM av (0 0 2)-refleksen (til høyre) og (0 0 4)-refleksen (til venstre) til varmebehandlet  $\text{LaNiO}_3$  grodd på STO-substrat. 50

Figur 28: Illustrasjon av hvordan en struktur tilpasser seg strukturen til substratet. 50



Figur 29: RSM av 0 1 3-refleksen til varmebehandlet  $\text{LaNiO}_3$  deponert på STO-substrat.

51

Figur 30: : RSM av 1 1 3-refleksen til varmebehandlet  $\text{LaNiO}_3$  grodd på STO-substrat.

52

Figur 31 RSM av (0 0 4) / (0 4 0) / (4 0 0)-refleksen (til venstre) og (8 0 0) / (0 8 0) / (0 0 8)-refleksen (til høyre) til varmebehandlet og redusert lantan nikkeloxyd med 1:1 sammensetning grodd på STO-substrat. Substratrefleksene er henholdsvis (0 0 2)- og (0 0 4)-refleksene til STO.

54

Figur 32: RSM av (0 1 3)-refleksen til STO substratet, filmtoppene antas å være overlappende 6 2 0- og 2 6 0-reflekser samt 0 2 6-refleksen.

56

Figur 33: RSM av (1 1 3)-refleksen til STO. Filmtoppene antas å være overlappende 6 2 2 og 2 6 2, samt 2 2 6-refleksen.

57

Figur 34: plot av halvverdibredder mot  $q_{\perp}/2\pi$  for 2 0 0- og 4 0 0-refleksene til den reduserte filmen fra JH1063-syntesen.

58

Figur 35: GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni på Si-substrat, som ikke har fått noen videre behandling etter ALD-syntese. Filmen er amorf.

61

Figur 36: GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni på Si-substrat, som har blitt varmet i RTP på 650 °C i  $\text{O}_2$ -atmosfære i 5 minutter. Markeringene i figuren viser refleksposisjoner til forskjellige La-Ni-O-faser. Fra øverst til nederst:  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  [38],  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [13],  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [39],  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$  [37].

63

Figur 37: GIXRD av filmer med 3:2 sammensetning av La og Ni, varmebehandlet på 700, 800 og 900 °C. På grunn av sammenblanding av prøvene er det usikkert hvilket diffraktogram som kommer fra hvilken prøve, men toppen på  $2\theta = 27^\circ$  er ikke tilstede i noen av disse diffraktogrammene.

64

Figur 38: GIXRD av film med 3:2 sammensetning av La og Ni, varmebehandlet på 1000 °C. Denne filmen har helt tydelig dekomponert til bla. NiO og  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

65

Figur 39: resultater av XRF-analyse av tynne filmer av La-Ni-O-systemet med to kurver på formen  $y = 100x/(x+(100-x)*a)$ , der  $a$  er forholdet mellom avsatt mengde La pr. La-puls og Ni pr. Ni-puls. Den ene kurven er tilpasset XRF-analysen med  $a = 0,33$  (hel linje), den andre regnet ut fra vekstrate til de binære prosessene og tetthet til de binære oksidene med  $a = 0,34$  (stiplet linje). 68

Figur 40: diffraktogram av (0 0 2)-refleksen til ubehandlet film (stiplet) og film varmebehandlet på 800 °C i O<sub>2</sub>-atmosfære. 70

Figur 41: Diffraktogram av (0 0 2)-refleksen til film varmebehandlet i O<sub>2</sub>-atmosfære og film varmet i reduserende H<sub>2</sub>-atmosfære og inert Ar-atmosfære. 71

Figur 42: Illustrasjon som demonstrerer strukturen til a) LaNiO<sub>2,75</sub>/La<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, og b) LaNiO<sub>2,5</sub>/La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Figuren er fra ref. [43] 73